Beiträge zur Kenntnis einiger complexer Cuprocyanid-Verbindungen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der

Hohen philosophischen Fakultät
(Mathematisch-naturwissenschaftl. Abteilung)

der

UNIVERSITÄT ZÜRICH

von

Conway Frhr. v. Girsewald
Diplomierter Chemiker aus Braunschweig.

Begutachtet von den Herren
Prof. Dr. H. Abeljanz.
Prof. Dr. F. P. Treadwell.

ZÜRICH 1902
Buchdruckerei J. Frank
8 Waldmannstrasse 8

Beiträge zur Kenntnis einiger complexer Cuprocyanid-Verbindungen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der

Hohen philosophischen Fakultät

(Mathematisch-naturwissenschaftl. Abteilung)

der

UNIVERSITÄT ZÜRICH

von

Conway Frhr. v. Girsewald

Diplomierter Chemiker aus Braunschweig.

Begutachtet von den Herren
Prof. Dr. H Abeljanz.
Prof. Dr. F. P. Treadwell.

ZÜRICH 1902
Buchdruckerei J. Frank
8 Waldmannstrasse 8

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549811_0021

Nach $3^1/_2$-jährigem Studium am eidgenössischen Polytechnikum in Zürich erwarb ich mir das Diplom als technischer Chemiker und führte vorliegende Arbeit im Privat-Laboratorium von Herrn Prof. Dr. F. P. Treadwell, woselbst ich ein Semester als Assistent thätig war, aus.

An dieser Stelle sei mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Prof. Dr. F. P. Treadwell

für seine mir jederzeit in so reichem Masse und in so überaus liebenswürdiger Weise zu Teil gewordene Unterstützung meinen innigsten Dank auszusprechen.

Ueber Kaliumcuprocyanide

und

deren Verhalten gegen Schwefelwasserstoff.

In der qualitativen Analyse beruht bekanntlich die Trennung von Kupfer und Cadmium auf dem Verhalten der complexen Cyanverbindungen mit Cyankalium gegen Schwefelwasserstoff. Während das Kaliumcadmiumcyanid sofort zersetzt wird, soll das Kaliumcuprocyanid die Fällung des Schwefelkupfers verhindern. In den meisten Lehrbüchern der anorganischen Chemie finden sich nun mehrere Kaliumcuprocyanide verzeichnet; es widersprechen sich aber die Angaben darüber, welches der bekannten Salze eigentlich der Träger jener Reaktion mit Schwefelwasserstoff ist. So gibt z. B. *Krafft*,[1]) *Ostwald*[2]) das Salz $Cu_2(CN)_4K_2$ an, während in vielen Lehrbüchern, wie *Fresenius*, *Michaelis* und *Fehling* angegeben ist, dass aus Lösungen von $Cu_2(CN)_4K_2$ nach längerem Durchleiten von Schwefelwasserstoff Spuren von Schwefelkupfer gefällt werden. Einige Analytiker haben in jüngster Zeit obige Eigenschaft cyankaliumreichern Salzen zugesprochen, doch auch diese Angaben widersprechen sich insofern, als teils das Salz $Cu_2(CN)_6K_4$, teils $Cu_2(CN)_8K_6$ angenommen wird.

[1]) Lehrbuch der anorg. Chemie, pag. 355 (1898).
[2]) Ostwald, Lehrbuch der an. Chemie (1900).

Ich habe es mir nun zur Aufgabe gemacht, alle bekannten Kaliumcuprocyanide darzustellen, die Eigenschaften derselben und im besondern ihr Verhalten gegen Schwefelwasserstoff zu studieren.

Die ersten Untersuchungen über die Cuprocyankaliumverbindungen rühren von *Rammelsberg*, [1]) sowie von *Schiff* und *Becchi* [2]) her und habe ich zur Darstellung jener Salze die Versuche von Rammelsberg wiederholt.

Rammelsberg hat untersucht und dargestellt die Salze: $Cu_2(CN)_4K_2$ und $Cu_2(CN)_8K_6$, sowie $3\,Cu_2(CN)_2 . 4\,KCN$ (?) während Schiff und Becchi zufällig in einem elektrischen Trog das Salz

$$Cu_2[(CN)_3 . H_2O]K$$

vorfanden.

Allgemeine Darstellungsmethoden der complexen Kupfercyanür-Cyankalium-Salze.

Man erhält obige Salze durch Lösen von $Cu(OH)_2$ in KCN oder durch Lösen von Kupfercyanür oder Kupfercyanürcyanid in KCN.

Die bequemste Darstellungsmethode beruht jedoch auf der Fällung löslicher Cuprisalze mit KCN bis sich der entstehende Niederschlag wieder löst. Am vorteilhaftesten geht man von dem Kupferacetat wegen der grossen Löslichkeit des entstehenden Natriumacetates aus. Das zuerst gefällte $Cu(CN)_2$ resp. $Cu_2(CN)_2 . Cu(CN)_2\,5H_2O$ löst sich unter lebhafter CN-Entwicklung und Erwärmen

[1]) P. A. 42 (p. 124), P. A. 73 (p. 117), P. A. 106 (p. 491).
[2]) A. 138 (p. 35).

in dem überschüssigen Cyankalium auf, hingegen entstehen stets noch daneben einige organische Körper, die sich teils sofort als gelbbraune Flocken ausscheiden oder die Lösung selbst tief-braun-rot färben und sich erst nach längerem Sieden flockig ausscheiden. Die Lösung wurde nach dem Filtrieren fraktioniert krystallisieren gelassen.

Es zeigte sich, dass die Löslichkeit der Salze mit wachsendem Cyankaliumgehalt zunahm, sich also die cyankaliumärmsten Salze zuerst ausschieden.

Sollten sich die Salze, welche alle vollständig farblos sind, nicht gleich rein ausscheiden, so kann man sie durch Umkrystallisieren leicht reinigen, indem man sie mit heissem destilliertem Wasser übergiesst und so viel KCN noch hinzufügt, bis sich alles ausgeschiedene Kupfercyanür wieder gelöst hat.

Allgemeine Ausführung der Analysen.

Die fein zerriebene Substanz wird auf dem Tonteller abgepresst und im Exsiccator über Chlorcalcium bis zum constanten Gewicht getrocknet. In einem kleinen Kölbchen wird eine bestimmte Menge, ca. 0,5 g Substanz, abgewogen und in schräger Lage über freier Flamme mit conc. H_2SO_4 zersetzt. Schon bei geringem Erhitzen tritt unter lebhaftem Entweichen von CO die Zersetzung ein, wobei sich Cu ausscheidet, das sich später leicht löst, und zuletzt resultiert $CuSO_4$, $(NH_4)_2SO_4$ und K_2SO_4.

In der wässrigen Lösung obiger Salze wurde das Kupfer meist elektrolytisch oder als Cu_2S im Rosetiegel nach den bekannten Methoden bestimmt. Nach

dem Eindampfen des Filtrats wurde das K als K_2SO_4, das Cyan durch Rechnung und eventuell vorhandenes Krystallwasser aus der Differenz von 100 % bestimmt.

Das Salz $Cu_2[(CN)_3 . H_2O] - K$.

Wenn man einer möglichst concentr. Kupferacetatlösung gerade soviel KCN in der Wärme zufügt, dass sich der entstandene Niederschlag eben wieder löst, so scheidet sich, wenn man nunmehr heiss filtriert, das Salz $Cu_2[(CN)_3 . H_2O] - K$ als bräunliches Krystallmehl aus. Reiner erhält man dasselbe, wenn man zu der Lösung der reinen, KCN reichern Kaliumcuprocyanid-Salze in der Hitze so viel frisch gefälltes Kupfercyanür hinzufügt, als sich löst, und dann filtriert.

Man erhält es so als weisses, monoklin krystallisiertes Pulver, das von allen Kaliumcuprocyaniden das weitaus beständigste ist. Aus heisser Lösung ausgeschieden, wurde dasselbe auch wasserfrei erhalten.

Die Analyse ergab:

Angewandt: 0,4430 g und 0,8538 g Substanz.

	I.	II.	Mittel	Theorie
Cu	51,90 %,	51,70 %,	51,80 %,	51,96 %
K	16,67 %,	—	16,67 %,	16,03 %
(CN) berechn.	—	—	32,37 %,	32,01 %

Die Analyse des H_2O haltigen Salzes ergab:

Angewandt: 0,6577 g und 0,60898 g Substanz (aus verschiedenen Salzen).

	I.	II	Mittel	Theorie
Cu	47,80 %,	48,58 %,	48,19 %,	48,46 %
K	14,91 %,	15,09 %,	15,00 %,	14,92 %
(CN) berechnet	—	—	29,71 %,	29,76 %
H_2O als Differenz	—	—	7,01 %,	6,87 %

$Cu_2[(CN)_3 . H_2O] - K$ ist in kaltem H_2O fast unlöslich, 100 ccm lösen bei 15 ° C. 0,0594 g. Von heissem Wasser wird es merkbar angegriffen, indem es teilweise hydrolytisch in KCN und unlöslich weisses $Cu_2(CN)_2$ gespalten wird. An trockener Luft ist es sehr beständig. Von KCN-Lösung oder wässrigem Ammoniak wird es leicht gelöst, von verdünnten Säuren wird es unter HCN-Entwicklung zersetzt, während conc. H_2SO_4 das Salz fast unzersetzt löst und erst beim Verdünnen $Cu_2(CN)_2$ abscheidet.

Die quantitative Untersuchung des ausgeschiedenen Kupfercyanürs ergab reines $Cu_2(CN)_2$:
angewandt: 0,7018 g. Cu = 70,65 % (70,95 % Theorie)

Rammelsberg[1]) beschreibt ferner ein Salz $3\ Cu_2(CN)_2 . 4\ KCN$, das er in geringer Menge durch Schmelzen von KOH mit $Cu_2(CN)_2$ erhielt und ein krystallinisches Pulver bildet. Da ich das Salz nie erhalten habe und auch Rammelsberg's Analyse nur »ungefähre« Resultate gegeben hat, so hat es sich wahrscheinlich um ein Gemenge von 3 Mol. $Cu_2(CN)_3 - K$ mit einem Mol. KCN gehandelt.

Das Salz $Cu_2[(CN)_4] - K_2$.

Von allen Kaliumcuprocyaniden ist dieses das am einfachsten darzustellende und hat es auch *Rammelsberg*[2]) genau beschrieben und analysiert. Man erhält es fast ganz rein aus der Mutterlauge des Salzes $Cu_2[(CN)_3 . H_2O]K$ und zwar in langen glänzenden, schneeweissen, monoklinen Nadeln oder auch in glänzenden perlmutterartigen

[1]) P. A. 73, pag. 117.
[2]) P. A. 106 (p. 491).

Schuppen, deren chemische Zusammensetzung aber dieselbe ist.

Ausser der Identität der Krystallform und der chemischen Eigenschaften wurden noch zahlreiche Kontrollanalysen gemacht, so z. B.

Rammelsberg fand Cu = 40,77 % Theorie = 41,02 %.

Cu-Bestimmungen aus den umkrystallisierten Salzen ergaben:

für die weissen Nadeln Cu = 40,94 %, 40,62 %, 40,92 %.
für die weiss. Blättchen Cu = 41,08 %, 41,03 %, 40,88 %,

Ausserdem wurden noch zwei Proben von 3,2555 gr und 3,0480 gr erst bis zur Constanz getrocknet und dann 2 Stunden auf 110—120 ° C. erhitzt. Es entwich in beiden Fällen nur 0,07 % Feuchtigkeit und blieb das Gewicht constant, bis die Temperatur bis zum Zersetzungspunkt ca. 170 ° C. gesteigert wurde. Hieraus ergibt sich zur Genüge, dass die Substanz kein Krystallwasser enthält.

Die Eigenschaften dieses Salzes sind sehr ähnlich denen des Salzes $Cu_2[(CN)_3H_2O]-K$, nur ist es viel leichter löslich in H_2O und wird von conc. H_2SO_4 leichter zerstört als jenes. Will man das Salz zwecks Reinigung aus H_2O umkrystallisieren, so muss man stets freies KCN hinzufügen, um das durch Hydrolyse niedergeschlagene Kupfercyanür zu lösen.

Das Verhalten dieser Salze zu NH_3 und H_2S wird weiter unten noch ausführlich besprochen werden.

Wegen der Schwerlöslichkeit dieser Kaliumsalze versuchte ich das Natriumsalz, das viel leichter löslich ist, darzustellen und dessen alkoholische Lösung als Reagens auf K zu prüfen.

Ausgehend von Kupferacetat und selbstbereitetem Natriumcyanid erhielt ich analog der Darstellung der Kaliumverbindungen die sehr leicht löslichen Nadeln des Natriumsalzes $Cu_2(CN)_4Na_2$. Dieses in heissem absoluten Alkohol gelöst und mit wässriger Normallösung von KCl versetzt, gab folgende Resultate:

		Reaktion:
1 ccm $\frac{1}{1}$ *n* KCl	entsprechend 0,039 gr K	deutliche Fällung
1 ccm $\frac{1}{5}$ *n* KCl	» 0,0078 gr K	langs., noch deutl.
1 ccm $\frac{1}{10}$ *n* KCl	» 0,0039 gr K	eben noch sichtb.

Ein bedeutend empfindlicheres Reagenz würde das Salz $Cu_2(CN)_3Na$ sein, doch ist dasselbe bisher nicht bekannt.

Es war nun aus der Analogie der entsprechenden Eisen-, Nickel-, Kobalt- und anderer Verbindungen anzunehmen, dass ein Salz $Cu_2(CN)_6K_4$ der Träger mancher charakteristischer Eigenschaften der Kaliumcuprocyanide sein müsse, doch ist es mir nicht gelungen, jenes Salz zu isolieren. Lässt man die Mutterlaugen obiger Salze weiter fraktioniert krystallisieren, so erhält man stets Gemenge des Salzes $Cu_2(CN)_4K_2$ und des noch weiter unten zu besprechenden Salzes $Cu_2(CN)_8K_6$. Mehrere von einander stark abweichende Cu-Bestimmungen zeigen, dass die aus verschiedenen Versuchen gewonnenen Salze stets nur Gemenge, nie eine einheitliche Verbindung waren. Mischt man z. B. die beiden Salze $Cu_2(CN)_4K_2$ und $Cu_2(CN)_8K_6$ im molekularen Verhältnis, so erhält man ebenfalls keine einheitlichen Verbindungen; so wurden erhalten:

Cu = 40,12 % u. 40,09 %, ein anderes Mal Cu = 30,05 % und 30,34 %.

Cu = 25,63 % u. 25,78 %; Cu = 23,84 % u. 24,23 %.

Die krystallographischen Untersuchungen bestätigten vollkommen die Angaben von *Rammelsberg* [1], auch wurden die Nadeln und Blättchen, die sich chemisch als identisch erwiesen hatten, auch krystallographisch beide dem monoklinen System angehörend gefunden.

Das Salz $Cu_2(CN)_8K_6$.

Zur Darstellung des reinen Salzes geht man am besten von $Cu_2(CN)_4K_2$ aus und löst dieses in überschüssigem KCN auf. Man erhält auf diese Weise das ebenfalls von *Rammelsberg* [2] schon untersuchte und analysierte Salz $Cu_2(CN)_8K_6$ in farblosen, schön ausgebildeten monoklinen rhomboedrischen Krystallen. Es ist dies das KCN-reichste aller Kaliumcuprocyanide; denn selbst bei einem grossen Ueberschuss von Cyankalium resultiert doch immer dasselbe Salz. Die krystallographischen Untersuchungen ergaben dieselben Resultate, wie *Rammelsberg* [2] sie erhielt, und einige Cu-Bestimmungen wurden ausserdem noch als Controlle ausgeführt. Rammelsberg fand: Cu = 22,10 %, Theorie 22,24 % Ich erhielt aus 2 Proben Cu = 22,60 % und 22,64 %.

$Cu_2(CN)_8K_6$ unterscheidet sich in seinen Eigenschaften sehr wesentlich von allen übrigen Kaliumcuprocyaniden durch seine grosse Löslichkeit in Wasser, ja die trockenen Krystalle zerfliessen direkt an der Luft und riechen stark nach Blausäure; auch in Alkohol ist es, allerdings etwas schwerer wie in Wasser, löslich. Concentrierte H_2SO_4 zersetzt es unter starker Erwärmung schon in der Kälte, verdünnte Säuren scheiden auch aus diesem Salz Kupfercyanür ab.

[1] P. A. 106, p. 491.
[2] P. A. 42 (p. 120). P. A 106 (p. 491).

Es sei hier auch auf einige Versuche hingewiesen, aus obigen Salzen die freien Cuprocyanwasserstoffsäuren auszuscheiden, die jedoch alle erfolglos waren. Die Mineralsäuren, sowie auch Essigsäure scheiden aus den Salzen unter Zersetzung reines Kupfercyanür aus. Lässt man wasserfreie Blausäure (Darstellung [1]) auf frisch gefälltes Kupfercyanür bei gewöhnlicher Temperatur oder unter Eiskühlung einwirken und filtriert und lässt dann verdunsten, so zeigt sich, dass keine Spur von Kupfercyanür in Lösung gegangen ist.

Um über den Aufbau des Moleküls aller dieser Kaliumcuprocyanide einigen Aufschluss zu erhalten, wurden mehrere kryoskopische Untersuchungen mit dem Salz $Cu_2(CN)_8K_6$ angestellt, da dieses das einzige ist, welches sich ohne sichtbare Zersetzung in Wasser löst. Es wurde die Beckmannsche Methode benutzt.

Es wurden angewandt:

g = 0,20914 gr $Cu_2(CN)_8K_6$, gelöst in 10,00 ccm H_2O = G.

Die Gefrierpunktconstante k = 18,5 für Wasser, die beobachtete Gefrierpunktserniedrigung $\triangle$ = 0,428 ° C.

Aus diesen Daten berechnet sich das beobachtete Molekulargewicht nach der Formel:

$$m = \frac{100 \cdot g \cdot k}{G \cdot \triangle} \text{ also } m = \frac{100 \cdot 0{,}20914 \cdot 18{,}5}{10 \cdot 0{,}428} = 90{,}398$$

Das Verhältnis des gefundenen Molekulargewichtes 90,398 verhält sich zum wirklichen Molekulargewicht (M.) 570,42 wie 1 : 6,310, woraus der Schluss gezogen werden kann, dass bei der gegebenen Concentration die Hauptmenge des Salzes in die Jonen $[Cu_2(CN)_8]$ und $[K]_6$ gespalten ist und zwar 90,14 % der Gesamtmenge.

[1]) Wade und Ganting (Chem. Centralblatt 1898 I, p. 826).

Wie die folgende Versuchsreihe zeigt, wächst die Dissociation mit steigender Verdünnung, bis ein Punkt erreicht wird, wo sogar das complexe Jon $[Cu_2(CN)_8]$ noch weiter gespalten wird und von da an, wie später gezeigt werden wird, auch chemisch ein anderes Verhalten zeigt wie vorher.

Versuch 1: g = 0,15850 gr $Cu_2(CN)_8K_6$ k = 18,5
G = 10,00 ccm.
Beobachtete Depression: 0,3246 ° C.
Hieraus ergibt sich: m = 90,39.
M : m = 570,42 : 90,39 = 6,309 ; 1.
Dissociert sind 90,13 %.

Versuch 2: g = 0,15850 gr $Cu_2(CN)_8K_6$, k = 18,5
G = 15,00 ccm.
Beobachtete Temperaturerniedrigung △ — 0,2276 ° C.
Hieraus folgt: m = 87,94.
M : m = 570,42 : 87,94 = 6,486 : 1.
Dissociert sind 92,66 %.

Versuch 3: g = 0,15850 gr $Cu_2(CN)_8K_6$, k = 18,5
G = 20,00 ccm.
Man findet △ = 0,1853 ° C, somit m = 79,17 und
M : m = 570,42 : 79,17 = 7,205 : 1.

Da nun bei dieser Verdünnung schon das Verhältnis 7 : 1, d. h. $[Cu_2(CN)_8]$ und $[K]_6$ überschritten wird, so muss das Jon $[Cu_2(CN)_8]$ noch weiter zerlegt worden sein, wie es sich auch später gerade im Verhalten gegen Schwefelwasserstoff sehr augenfällig zeigt.

Das Verhalten der Kaliumcuprocyanide gegen Schwefelwasserstoff.

Nachdem nun die einzelnen Kaliumcuprocyanide dargestellt waren, wurde das Verhalten der bekannten Salze zu H_2S qualitativ und quantitativ untersucht, sowie Versuche darüber angestellt, ob anzunehmen sei, dass bisher noch unbekannte Zwischenglieder existenzberechtigt oder wahrscheinlich als Träger bekannter Reaktionen anzunehmen seien.

Die qualitative Untersuchung zeigte sofort, dass sowohl $Cu_2[(CN)_3 . H_2O]K$, als auch $Cu_2(CN)_4K_2$ selbst in festem Zustande von H_2S geschwärzt wurden. Ferner wurden folgende Versuche angestellt:

$Cu_2(CN)_4K_2$ in wenig heissem H_2O gelöst H_2S ⟶ Niederschlag.
$Cu_2(CN)_4K_2$ in KOH gelöst (Lösung blau) H_2S ⟶ Niederschlag.
$Cu_2(CN)_4K_2$ in wässrigem NH_3 gelöst (blau) H_2O ⟶ Niederschlag.
$Cu_2(CN)_4K_2$ in überschüssigem KCN oder NaCN; H_2S:

H_2S fällt kein Kupfersulfid, sondern erst beim Ansäuren. Aus obigen Angaben ersieht man sofort, dass das Anion $Cu_2(CN)_4$ nicht die Fällung des Kupfers als Sulfid verhindern kann, wie öfters angegeben wird, sondern erst ein höheres, wie $Cu_2(CN)_6$ oder $Cu_2(CN)_8$.

Lässt man nun H_2S auf festes $Cu_2(CN)_8K_6$ wirken, so bleibt das Salz, ebenso wie die conc. wässrige Lösung desselben vollkommen unverändert.

In folgender Versuchsreihe wurde zu festem $Cu_2(CN)_2 . 2\,KCN$ soviel $\frac{1}{5}\,n$ KCN-Lösung hinzugefügt, als der Reihe nach den Salzen $Cu_2(CN)_2 . 4\,KCN$;

$Cu_2(CN)_2$. 5 KCN und $Cu_2(CN)_2$. 6 KCN entspricht; es zeigte sich, dass die Grenze der sofortigen Fällung ungefähr bei dem Salzgemenge lag, welches $Cu_2(CN)_2$. 5KCN entsprach.

	H_2S
a) 0,500 g $Cu_2(CN)_4K_2$ + 0,210 g KCN [$Cu_2(CN)_2$. 4 KCN]	schwarze Fällung.
b) 0,500 g $Cu_2(CN)_4K_2$ + 0,316 g KCN [$Cu_2(CN)_2$. 5 KCN]	bräunlich
c) 0,500 g $Cu_2(CN)_4K_2$ + 0,421 g KCN [$Cu_2(CN)_2$. 6 KCN]	—

Jedoch hier schon zeigte sich, dass die Salze sich bei verschiedener Concentration auch verschieden verhalten, so betrug z. B. das Volumen der Lösung c) ca. 16 ccm, wurde die Lösung jedoch bis auf etwa 50—60 ccm mit Wasser verdünnt, so trat auch hier schon mit H_2S eine Fällung von Kupfersulfid auf.

Versetzt man Kaliumcuprocyanide mit einer ungenügenden Menge KCN, um die Fällung von Schwefelkupfer durch H_2S zu vermeiden, so wird, wie durch die folgende Versuchsreihe gezeigt wird, so viel Schwefelkupfer gefällt, bis das Verhältnis des noch in Lösung vorhandenen Kupfers zum Gesammtcyankalium einen fast constanten Wert annimmt.

Wie oben ging ich auch hier wieder von dem reinen $Cu_2[CN]_4K_2$ aus und löste das Salz in $\frac{1}{5}$ *n* KCN-Lösung und zwar in wechselnder Menge resp. Volumen KCN-Lösung und verschiedener Concentration. Leitet man nun H_2S bis zur Sättigung ein und lässt 24 Stunden stehen, so filtriere man durch ein trockenes Filter und bestimme im Filtrat in einem aliquoten Teil das noch in Lösung befindliche Kupfer nach dem Ansäuren als Cu_2S.

Versuch 1.

0,5010 gr $Cu_2(CN)_4K_2$ + 9,196 ccm $\frac{1}{5}$ *n* KCN, entsprechend dem Verhältnis von 1 Mol. $Cu_2(CN)_2$ auf

$4^1/_4$ Mol. KCN, alsdann das Volumen auf 24,46 ccm gebracht.

Nach der Behandlung mit H_2S sind im Filtrat pro 1 Liter enthalten:

0,0500 gr Mol. $Cu_2(CN)_2$,
0,2876 gr Mol. KCN.

Also verhält sich

$Cu_2(CN)_2 : KCN = 1 : 5{,}75.$

Versuch 2.

0,5006 gr $Cu_2(CN)_4K_2$ + 10,10 ccm $\frac{1}{5}$ *n* KCN, entsprechend dem Verhältnis von 1 Mol. $Cu_2(CN)_2$ auf $4^1/_2$ Mol. KCN.

Nach der Behandlung mit H_2S sind im Filtrat pro 1 Liter enthalten:

0,1268 gr Mol. $Cu_2(CN)_2$,
0,7298 gr Mol. KCN.

Also verhält sich:

$Cu_2(CN)_2 : KCN = 1 : 5{,}76.$

Versuch 3.

0,5002 gr $Cu_2(CN)_4K_2$ + 10,20 ccm $\frac{1}{5}$ *n* KCN, entsprechend dem Verhältnis von 1 Mol $Cu_2(CN)_2$ auf $4^1/_2$ Mol. KCN, alsdann das Volumen auf 24,46 ccm gebracht.

Nach der Behandlung mit H_2S sind im Filtrat pro 1 Liter enthalten:

0,05267 gr Mol. $Cu_2(CN)_2$,
0,30406 gr Mol. KCN.

$Cu_2(CN)_2 : KCN = 1 : 5{,}77.$

Versuch 4.

0,4993 gr $Cu_2(CN)_4K_2$ gelöst in 12,22 ccm $\frac{1}{5}$ *n* KCN entsprechend dem Verhältnis von 1 Mol. $Cu_2(CN)_2$ auf 5 Mol. KCN.

Nach Behandlung mit H_2S sind im Filtrat pro 1 Liter enthalten:

0,1164 gr Mol. $Cu_2(CN)_2$,
0,6751 gr Mol. KCN.

Es verhält sich:

$$Cu_2(CN)_2 : KCN = 1 : 5{,}79.$$

Aus diesen Versuchen ergibt sich zur Genüge, dass die Fällung des Kupfersulfides durch das complexe Anion $[Cu_2(CN)_8]$ verhindert wird.

Es ist also erwiesen, dass man zu einer Kupferlösung mindestens soviel KCN hinzufügen muss, um das Salz $Cu_2(CN)_8K_6$ zu bilden, damit eine Fällung durch H_2S vermieden werde, aber wie schon bei den kryoskopischen Untersuchungen dieses Salzes gezeigt wurde, müssen sich dessen Eigenschaften mit zunehmender Verdünnung der Lösung ändern. Wie mehrere empirische Versuche gezeigt haben, muss die Lösung im Minimum 0,9 % $Cu_2(CN)_8K_6$ enthalten, um eine sofortige Fällung zu vermeiden, und bei längerem Stehen im Minimum 1,56 % $Cu_2(CN)_8K_6$, um die Fällung durch H_2S überhaupt zu inhibieren.

Da man nun aber in den allerseltensten Fällen mit dem reinen Kaliumcuprocyaniden zu thun hat, so habe ich noch eine Reihe von Versuchen angestellt, wobei ich von reinem Kupfersulfat ausging und die bekannten Lösungen von Kupfersulfat mit Cyankalium versetzte und im Anschluss an später zu erwähnende Titrationen

mit Schwefelwasserstoff behandelte. Während die obigen Versuche wohl nur rein theoretisches Interesse haben, dürften die folgenden vielleicht für einige analytische Operationen von Wert sein.

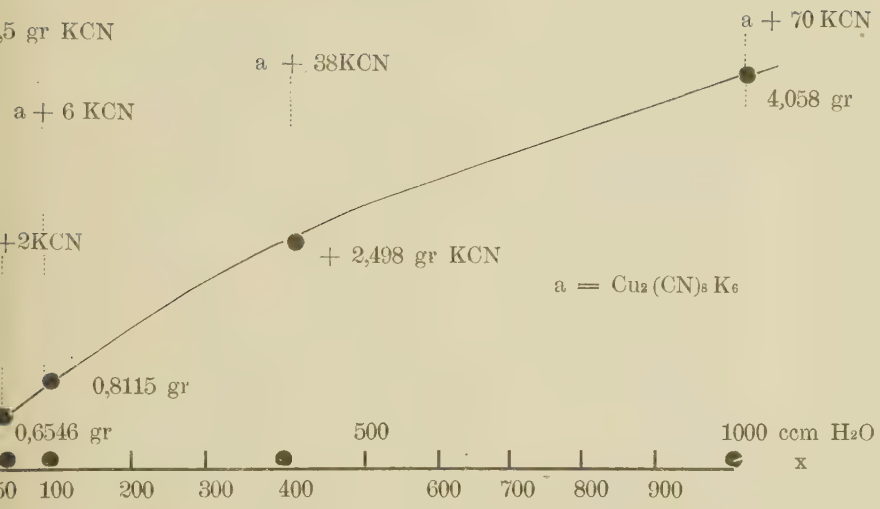
Der Einfachheit halber will ich die gewonnenen Resultate kurz tabellarisch zusammenfassen. Das eine Mal benutzte ich eine Lösung von Kupfersulfat, die in

Anzahl gr Cu in 50 ccm H_2O	Hinzugefügte Menge KCN	Gesammt-Vol.	Reaktionen mit H_2S
0,100 gr Cu	0,3246 gr KCN	71,11 ccm	sofort Fällung
0,100 gr Cu	0,4869 gr KCN	81,47 ccm	nach 1½' Fällung
0,100 gr Cu	0,6492 gr KCN	92,00 ccm	nach 45' Fällung
0,100 gr Cu	0,8115 gr KCN	102,00 ccm	nach 4 h —
0,200 gr Cu	0,6578 gr KCN	100,0 ccm	sofort Fällung
0,200 gr Cu	0,9870 gr KCN	100,0 ccm	nach 1' Fällung
0,200 gr Cu	1,1680 gr KCN	100,0 ccm	nach 1 h Fällung
0,200 gr Cu	1,3091 gr KCN	100,0 ccm	nach 24 h —
0,010 gr Cu	0,0655 gr KCN	100,0 ccm	sofort Fällung
0,010 gr Cu	0,1198 gr KCN	100,0 ccm	nach 1½' Fällung
0,010 gr Cu	0,2029 gr KCN	100,0 ccm	nach 7' Fällung
0,010 gr Cu	0,4058 gr KCN	100,0 ccm	nach 4 h —
0,1603 gr Cu	0,4302 gr KCN	53,0 ccm	nach 10' Fällung
0,1603 gr Cu	0,5867 gr KCN	65,0 ccm	nach 45' Fällung
0,1603 gr Cu	0,6519 gr KCN	70,0 ccm	nach 60' Fällung
0,1603 gr Cu	1,0040 gr KCN	97,0 ccm	nach 24 h —

50 ccm Lösung genau 0,100 gr Cu enthielt, das andere Mal eine doppelt so concentrierte, liess aber nach Zusatz von wechselnden Mengen Cyankalium das Volumen stets constant bleiben durch Verdünnung der Lösungen auf genau 100,0 ccm, die einem Cu-Gehalt von 0,200 gr entsprachen. In der 3. Reihe enthalten 100,0 gr Gesamtlösung nur 0,01 gr Cu.

Man ersieht aus dieser Tabelle wiederum, dass man bei gleichem Kupfergehalt um so mehr Cyankalium zusetzen muss, je verdünnter die Lösung ist, um die Fällung von Kupfersulfid durch Schwefelwasserstoff zu vermeiden.

Obige Ergebnisse lassen sich nun praktisch folgendermassen verwenden. Bezieht man alle Zahlen auf eine Kupferlösung, die in so und soviel ccm 0,1 gr Cu enthält, so lässt sich aus den verschiedenen Mengen KCN, die nötig sind, um bei verschiedenen Concentrationen eine Fällung von Kupfersulfid zu verhindern, eine Kurve konstruieren, die in conc. Lösungen schneller, in stark verdünnten allmällig ansteigt. Diese Figur soll aber nur ein ungefähres Bild der Concentrationsverhältnisse geben, da jeweilen der exakte Grenzpunkt sehr schwer zu bestimmen ist. Auf keinen Fall aber darf man weniger KCN anwenden, als die Kurve anzeigt, wenn man eine Fällung von Kupfersulfid vermeiden will.



Erklärung: Auf der x-Achse sind die ccm Wasser verzeichnet, die 0,1 gr Cu gelöst enthalten und auf der y-Achse die dazu gehörigen Anzahl gr KCN (im Minimum), die zu der betreffenden Kupferlösung hinzugefügt werden müssen, um eine Fallung mit H_2S zu vermeiden.

Man erkennt also, dass mit steigender Verdünnung auch die hydrolytsche Spaltung des Salzes $Cu_2(CN)_8K_6$ Hand in Hand geht oder, mit andern Worten, muss man zur Vermeidung der Hydrolyse einen mit der Verdünnung wachsenden Gehalt an freien KCN anwenden. Wir haben uns in der wässrigen Lösung mit zunehmender Verdünnung wahrscheinlich nach und nach folgende Spaltungen vorzustellen:

$$Cu_2(CN)_8K_6 \rightleftarrows Cu_2(CN)_6K_4 + 2\,KCN$$

$$Cu_2(CN)_6K_4 \rightleftarrows Cu_2(CN)_4K_2 + 2\,KCN$$

$$Cu_2(CN)_4K_2 \rightleftarrows Cu_2(CN)_3K + KCN$$

$$Cu_2(CN)_3K \rightleftarrows Cu_2(CN)_2 + KCN$$

Wie weiter oben gezeigt wurde, beruht die Widerstandsfähigkeit der Kaliumcuprocyanide nur auf dem Salze $Cu_2(CN)_8K_6$, hingegen müssen wir obige Zwischenstufen der Hydrolyse als ziemlich erwiesen annehmen; denn auch das nicht isolierte Salz $Cu_2(CN)_6K_4$ hat seine Existenzberechtigung, wie es die Titrationsergebnisse beweisen (siehe weiter unten). Um also möglichst nur das Salz $Cu_2(CN)_6K_4$ in Lösung zu haben, müssen wir die Hydrolyse durch einen mit der Verdünnung wachsenden Ueberschuss an freiem KCN zurückdrängen.

Die oberhalb der Bestimmungspunkte obiger Kurve angegebenen Zahlen bedeuten die Anzahl Moleküle von freiem KCN, die nötig sind, um das gebildete Salz $Cu_2(CN)_8K_6$ ohne hydrolytische Spaltung in Lösung zu halten.

Titrationsversuche

von

Cyankalium mit Kupfersulfat

und umgekehrt.

Im Gange der qualitativen Analyse hat man bekanntlich die Metalle Cu und Cd zuletzt in der Schwefelwasserstoff-Gruppe in Form ihrer Hydrate vor sich. Man löst dieselben in wässrigem Ammoniak und erhält so die tiefblaue Lösung der Kupferammoniakverbindungen, die dann auf Zusatz von Cyankalium wieder farblos wird. Diese schon lange bekannte Thatsache ist schon früher quantitativ untersucht worden und haben *Carl Mohr* [1]) und auch für praktische Hüttenzwecke *Parkes* [2]) gestützt auf das Farbloswerden ammoniakalischer Kupferlösungen auf Zusatz von Cyankalium eine titrimetrische Bestimmung einerseits von Blausäure, anderseits von Kupfer vorgeschlagen. Jedoch in einer spätern Abhandlung hat *Carl Mohr* [3]) die Mängel seiner Methode nochmals hervorgehoben und gezeigt, dass die Resultate nur in ganz besondern Fällen zuverlässig seien und meist von den Concentrationsverhältnissen, resp. von der zugefügten Menge Ammoniak abhängig seien, da sich sekundär als störende Nebenprodukte Harnstoff und oxalsaurer Harnstoff, sowie teilweise auch Ameisensäure bilden sollen.

[1]) Ann. 94, pag. 198.
[2]) Notes on assaying. Ricketts and Miller (1897), p. 164.
[3]) Ann. 95, pag. 118.

Ich habe die Versuche teilweise wiederholt und zwar weniger in der Absicht, eine brauchbare Titrationsmethode zu untersuchen, als vielmehr aus den molekularen Verhältnissen eventuell einen Schluss auf die Bildung von Kalium- oder Ammoniumcuprocyaniden ziehen zu können. Leider bin ich zu keinem definitiven Resultat hierbei gekommen, sondern nur zu der Schlussfolgerung, dass es sich selbst bei den Titrationen nur um empirisch eingestellte Lösungen und deren relativen Vergleich mit bekannten andern handeln kann.

Es dürfte hingegen doch von gewissem Interesse sein, auf die diesbezüglichen Untersuchungen etwas näher einzugehen. Die Versuche wurden mit Lösungen verschiedener Concentration, sowie auch mit $\frac{1}{10}$ Normallösungen mit und ohne Zusatz von NH_3 ausgeführt. Es wurden einerseits $CuSO_4$-Lösungen mit KCN-Lösung titriert, anderseits KCN-Lösung mit Kupfersulfat. Der Endpunkt der Reaktion ist hingegen nie ganz scharf zu erkennen, hauptsächlich in den NH_3haltigen Lösungen, weshalb meist der Durchschnitt von 5 oder 6 verschiedenen Titrationen genommen wurde.

1. Versuchsreihe:

Lösung I. 7,854 gr $CuSO_4 . 5\ H_2O$ auf 1000 ccm H_2O
(entsprechend 0,200 gr Cu pro 100,00 ccm H_2O)

Lösung II. 15,370 gr KCN auf 1000 ccm H_2O.

50 ccm $CuSO_4$	(0,100 gr Cu) brauchen bis zur Klärung	21,12 ccm KCN
50 ccm $CuSO_4$		20,98 ccm KCN
50 ccm $CuSO_4$		21,00 ccm KCN
50 ccm $CuSO_4$		21,15 ccm KCN

Berechnung des Molekularverhältnisses:

200 ccm $CuSO_4$ = 0,400 gr Cu 84,25 ccm KCN = 1,295 gr KCN

$\frac{0,400}{63,6}$ = 0,006289 gr Mol. Cu; $\frac{1,295}{65,19}$ = 0,01986 gr Mol. KCN.

Also verhält sich Cu : KCN = 1 : 3,158 (ohne NH_3).

50 ccm $CuSO_4$ + NH_3 (eben bis zur Klärung) bis farblos 23,80 ccm KCN
50 ccm $CuSO_4$ + NH_3 (1 ccm Ueberschuss) 23,60 ccm KCN
50 ccm $CuSO_4$ + NH_3 (3 ccm Ueberschuss) 23,45 ccm KCN

Cu : KCN = 0,001572 gr Mol. Cu : 0,00569 gr Mol. KCN.

Cu : KCN = 1 : 3,492 (mit NH_3).

Bei obigen Versuchen ist noch besonders das Verhalten der NH_3-haltigen Lösungen gegenüber Schwefelwasserstoff hervorzuheben; während in den NH_3-freien Lösungen sofort eine starke Fällung von Schwefelkupfer entsteht, werden in der andern nach einer halben Stunde nur Spuren von Kupfersulfid gefällt.

2. Versuchsreihe: wurde genau wie obige ausgeführt, nur waren die angewandten Lösungen doppelt so stark.

a) 50 ccm $CuSO_4$ (= 0,200 gr Cu) ohne NH_3 21,45 ccm KCN
b) 50 ccm $CuSO_4$ + 2,00 ccm conc. NH_3 24,05 ccm KCN
c) 50 ccm $CuSO_4$ + 6,00 ccm conc. NH_3 24,67 ccm KCN

Es verhält sich:
a) Cu : KCN = 1 : 3,471 b) 1 : 3,606 c) 1 : 3,699

3. Versuchsreihe: Diesmal wurde KCN-Lösung mit Kupfersulfat titriert bis zur auftretenden, bleibenden Fällung, als Zwischenstufe trat eine starke Rotfärbung

der Lösung ein, wie ich sie auch bei der Darstellung der Kaliumcuprocyanide öfters beobachtet habe, ohne jedoch einen diesbezuglichen Körper isolieren zu können.

Lösg. I: 19,6360 gr $CuSO_4 . 5 H_2O$ auf 1000,0 ccm H_2O
Lösg. II: 30,7400 gr KCN auf 1000,0 ccm H_2O

10 ccm KCN	bis zur	15,35 ccm $CuSO_4$	Trübung	bis zur	17,40 ccm $CuSO_4$
10 ccm KCN	roten	15,35 ccm $CuSO_4$			17,40 ccm $CuSO_4$
10 ccm KCN	Färbung	15,25 ccm $CuSO_4$			17,50 ccm $CuSO_4$

Es verhält sich:
Cu : KCN bis zur roten Färbung 1 : 3,920 bis zur Trübung 1 : 3,447.

4. Versuchsreihe: wurde mit $\frac{1}{10}$ *n* Lösungen vorgenommen resp. $\frac{1}{5}$ *n* KCN. Die Kupferlösung wurde mittelst Elektrolyse von 100,00 ccm eingestellt, die KCN-Lösung mit gestellter $\frac{1}{10}$ $AgNO_3$-Lösung.

Bei dem Zusatz von NH_3 wurde nur soviel hinzugefugt, dass sich das Kupferhydroxyd eben wieder löste.

a) ohne NH_3-Zusatz:

20 ccm $\frac{1}{10}$ *n* $CuSO_4$	= 0,064114 gr Cu	15,90 ccm $\frac{1}{5}$ *n* KCN (c = 1,0082)
20 ccm $\frac{1}{10}$ *n* $CuSO_4$		16,00 ccm $\frac{1}{5}$ *n* KCN
20 ccm $\frac{1}{10}$ *n* $CuSO_4$		15,90 ccm $\frac{1}{5}$ *n* KCN

$$\frac{0{,}064114 \text{ gr Cu}}{63{,}6} : \frac{0{,}20887 \text{ gr KCN}}{65{,}19} =$$

= 0,001008 gr Mol. Cu : 0,003204 gr Mol. KCN

Cu : KCN = 1 : 3,179.

b) Mit NH_3:

20 ccm $\frac{1}{10}$ n $CuSO_4$	0,064114 gr Cu	17,80 ccm $\frac{1}{5}$ n KCN	c = 1,008
20 ccm $\frac{1}{10}$ n $CuSO_4$		17,95 ccm $\frac{1}{5}$ n KCN	
20 ccm $\frac{1}{10}$ n $CuSO_4$		17,94 ccm $\frac{1}{5}$ n KCN	
20 ccm $\frac{1}{10}$ n $CuSO_4$		18,00 ccm $\frac{1}{5}$ n KCN	
20 ccm $\frac{1}{10}$ n $CuSO_4$		17,98 ccm $\frac{1}{5}$ n KCN	

$$\frac{0{,}064114 \text{ gr Cu}}{63{,}6} : \frac{0{,}23605 \text{ gr KCN}}{65{,}19}$$

0,001008 gr Mol. Cu : 0,003621 gr Mol. KCN

Cu : KCN = 1 : 3,592.

Diese Versuche bestätigen aufs neue die Titrationsmethode von *Parker*[1]), nach welcher die erhaltenen Werte niemals einen absoluten Wert haben, sondern nur dann zu verwerten sind, wenn man bei den Operationen stets dasselbe Volumen, dieselbe Menge NH_3 und so viel als irgend möglich auch die gesuchte Kupfermenge konstant anwendet und mit den Resultaten aus Kupferlösungen von bekanntem Cu-Gehalt in Vergleich bringt.

Aus den beobachteten Zahlen, die bei den Titrationen ohne NH_3 stets niedrigere Werte für verbrauchtes KCN geben, als bei Anwesenheit von NH_3, lassen sich ferner einige Schlüsse ziehen auf den chemischen Prozess, der sich hierbei abspielt. Ohne NH_3-Zusatz finden wir durchschnittlich das Verhältnis von Cu zu KCN in Summa gleich 1 : 3 resp. Cu_2 : 6 KCN, woraus sich

[1]) Notes on assaying — Ricketts and Miller (1897) pag. 164.

wahrscheinlich, folgende Formel der Gleichung als Bild des Vorgangs ergibt:

$$2\,CuSO_4 + 6\,KCN = Cu_2(CN)_4K_2 + 2\,K_2SO_4 + (CN)_2.$$

Etwas anders aber gestaltet sich die Gleichung bei Anwesenheit von NH_3; denn erstens ist das Verhältnis von Cu zu KCN durchschnittlich 1 : 3,5 oder Cu_2 zu 7 KCN und zweitens greift das freie CN in den Prozess ein, so dass wir zu folgender Gleichung kommen:

$$2\,CuSO_4 + 7\,KCN + 2\,NH_3 + H_2O = Cu_2(CN)_6\left|\begin{matrix}K_3\\NH_3\end{matrix}\right. + 2\,K_2SO_3 + NH_4CNO.$$

Es ist dies das erste Mal, dass uns ein Versuch begegnet, der für die Existenz eines Salzes von der allgemeinen Formel $[Cu_2(CN)_6]R_4$ spricht. Falls aber wirklich ein solches vorhanden sein sollte, so kann dasselbe aber doch nicht die Fällung von Kupfersulfid mit H_2S verhindern, wie diesbezügliche Versuche gezeigt haben. Immerhin aber wird aus den NH_3haltigen Lösungen viel schwerer das Sulfid gefällt als aus der NH_3freien.

Es dürfte fernerhin die Existenz eines solchen Salzes der Beweis für die hydrolitische Spaltung von

$$Cu_2(CN)_8K_6 \rightleftarrows Cu_2(CN)_6K_4 + 2\,KCN$$

sein.

Beiträge zur Kenntnis

einiger

complexer Cyankupfer-Ammoniakverbindungen

Die Untersuchungen über das Verhalten von Kupfercyanür und complexen Kupfercyanürsalzen gegenüber NH_3 haben zu einer Reihe sehr interessanter Körper geführt, die teilweise auch schon früher bakannt waren. So finden wir in den verschiedenen Litteraturangaben folgende Körper erwähnt und untersucht (zusammengestellt nach den Angaben im Lehrbuche der anorganischen Chemie von *Dammer II b*):

1) $Cu_2(CN)_2 \cdot 2\,NH_4CN$ weisses Salz *Dufau* C. r. 36 . 1099.
2) $Cu_2(CN)_2 \cdot NH_4CN \cdot 3\,NH_3$ weiss *Fleurent* C. r. 113 . 1045.
3) $Cu_2(CN)_2 \cdot NH_4CN \cdot 2\,NH_3 \cdot 3\,H_2O$ blau *Fleurent* C. r. 114 . 1060.
4) $Cu_2(CN)_2 \cdot 2\,NH_4CN \cdot 2NH_3 \cdot 4\,H_2O$ weis *Fleurent* C. r. 116 . 1090.
5) $Cu_2(CN)_2 \cdot Cu(CN)_2 \cdot 2NH_3 \cdot H_2O$ blaugrün *Dufau* C. r. 36 . 1099.
6) $Cu_2(CN)_2 \cdot Cu(CN)_2 \cdot 4\,NH_3$ grün *Dufau* C. r. 36 . 1099.
7) $Cu_2(CN)_2 \cdot Cu(CN)_2 \cdot 6\,NH_3$ blau *Dufau* C. r. 36 . 1099.
8) $2\,Cu_2(CN)_2 \cdot Cu(CN)_2 \cdot 4\,NH_3 \cdot 2\,H_2O$ grün *Hildencamp* Ann. 97. 218.
9) $2\,Cu_2(CN)_2 \cdot Cu(CN)_2 \cdot 6\,NH_3$ blau *Hildencamp* Ann. 97 . 218.
10) $2\,Cu_2(CN)_2 \cdot Cu(CN)_2 \cdot 6\,NH_3$ dunkelgrün *Schiff* u. *Becchi* C. r. 60 . 33.
11) $Cu_2(CN)_2 \cdot 2\,Cu(CN)_2 \cdot 2\,NH_3 \cdot 3\,H_2O$ grün *Fleurent* C. r. 114 . 1060.
12) $Cu_2(CN)_2 \cdot 2\,NH_3$ weiss *Schiff* u. *Becchi* C. r. 60 . 33.

Das letzte Salz erwähnt Dammer überhaupt nicht, doch findet es sich in den Originalabhandlungen von

Schiff und *Bacchi*[1]) angegeben. Schon beim Lesen der betreffenden Originalabhandlungen fällt es sofort auf, dass es sich nach Darstellung und Eigenschaften um dieselben Körper teilweise handeln muss, denen die verschiedenen Autoren auch verschiedene Formeln beilegen. Da die meisten jener Untersuchungen schon in den 50er und 60er Jahren ausgeführt wurden, so ist es leicht begreiflich, dass die Methoden der quantitativen Analyse damals noch nicht so genau gewesen sein können wie heute, und da bei der Analyse jener Körper verhältnismässig kleine Fehler vollständig von einander abweichende Formeln für die Salze geben, so habe ich es mir im folgenden zur Aufgabe gemacht, die alten Darstellungsmethoden obiger Salze genau zu wiederholen, vor allem aber auf deren Analyse mein Hauptaugenmerk zu richten. Um mich aber auf meine Analysenresultate verlassen zu können, habe ich es mir vor allem zur Hauptaufgabe gemacht, die in Betracht kommenden Methoden der Analyse einer eingreifenden Kontrolle zu unterwerfen. Es hat sich nun gezeigt, dass es wohl der Mühe wert war, diese Untersuchungen auszuführen; denn, obwohl ich sämtliche Körper, deren Formeln oben angeführt sind, in Händen gehabt habe, habe ich eine Uebereinstimmung der Formeln nur bei dem letzten und vielleicht noch bei dem ersten Salze constatieren können, anderseits aber auch beweisen können, dass mehrere Körper, z. B. alle grünen Salze, identisch waren, ebenso auch die blauen. Auch bin ich bei den verschiedenen Darstellungen auf einige neue Salze gestossen, die bisher nicht bekannt waren. Zum Vergleich führe ich hier die von mir unter-

[1]) C. r. 60 p. 33.

suchten Salze an und zwar noch in der alten Schreibweise, um den Unterschied mit den oben erwähnten Formeln augenfälliger zu machen.

$Cu_2(CN)_2$. 2 NH_3 weiss, bekannt, früher dieselbe Formel.
$Cu_2(CN)_2$. KCN . NH_3 weiss, neues Salz.
$Cu_2(CN)_2$. NH_4CN . H_2O weiss, neues Salz.
$Cu_2(CN)_2$. NH_4CN . NH_3 weiss, neues Salz.
$Cu_2(CN)_2$. $Cu(CN)_2$. 3 NH_3 grün, früher bekannt, andere Formeln.
$Cu_2(CN)_2$. $Cu(CN)_2$. 4 NH_3 blau, früher bekannt, andere Formeln.
2 $Cu_2(CN)_2$. $Cu(CN)_2$. 2 NH_3 braun, neues Salz.
2 $Cu_2(CN)_2$. $Cu(CN)_2$. 4 NH_3 violett, bekannt, aber andere Formeln.

Es ist dies die alte Schreibweise der sog. zusammengesetzten Verbindungen. Jedoch schon früher bei der Besprechung des Salzes $Cu_2(CN)_8K_6$ haben die kryoskopischen Untersuchungen erwiesen, dass es sich um complexe Verbindungen handle. Nach der Theorie von *Werner* [1]) haben wir in diesem Molekül als Mittelpunkt das Cu_2-Molekel anzunehmen und symmetrisch um dasselbe verteilt die 8 CN-Gruppen auf einer Kugeloberfläche etwa als Ecken eines Hexaeders, während die 6 freien R-Atome in einer siebenten Sphäre sich darum gruppieren. Es lassen sich nun nach Werner meist in allen complexen Metallverbindungen die in dem vorliegenden Falle CN-Gruppen nach und nach durch andere Atomgruppen ersetzen, ohne Einfluss auf den Bau des Moleküls. Es würde sich in den vorliegenden Körpern nur um einen Austausch von CN gegen H_2O

[1]) Zeitschrift für anorgan. Chemie. 1893.

oder NH_3 handeln. Wenn aber bei den festen Körpern die Zahl 8, 6 oder 4 als Summe der CN-Gruppen, plus den H_2O- oder NH_3-Gruppen nicht erreicht wird, hat man sich jedenfalls in Lösungen der betreffenden Körper die vollen Zahlen zu denken, z. B. durch Anlagerung von H_2O oder NH_3, woraus sich z. B. leicht erklären lässt, dass viele jener Salze nur in NH_3-Lösung löslich sind. Aus der Analogie der Versuche von Werner dürfen wir wohl annehmen, dass wir es auch bei diesen Salzen mit complexen Körpern zu thun haben, nachdem wir dies bei $[Cu_2(CN)_8]K_6$ nachgewiesen haben. So würden wir z. B. durch Ersatz von 4 CN in $[Cu_4(CN)_8]$ durch 4 NH_3 zu $[Cu_2(CN)_4 . (NH_3)_4]$ kommen, wie solches wahrscheinlich in dem blauen Salze $[Cu_2(CN)_4 . (NH_3)_4] = Cu$ vorliegt.

Nach *Werner*[1]) hängt die Wertigkeit dieser Gruppen $[Cu_2(CN)_8]$ oder $[Cu_2(CN)_4 . (NH_3)_4]$ nur von der Differenz der Summe der Metallatome in der Gruppe und der Summe der vorhandenen einwertigen Atomgruppen ab. NH_3 oder H_2O, also gesättigte Atomgruppen, sind ohne Einfluss auf die Wertigkeit, also z. B.

$[Cu_2(CN)_8]$ = 8—2 = 6-wertig,
$[Cu_2(CN)_4 . (NH_3)_4]$ = 4—2 = 2-wertig,
$[Cu_2(CN)_8]$ = 3—2 = 1-wertig,
$[Cu_2(CN)_3NH_3)]$ = 3—2 = 1-wertig,
$[Cu_2(CN)_2 . 2\,NH_3]$ = 2—2 = gesättigt u. s. w.

Ueber die Darstellung dieser Körper lassen sich keine allgemeinen Methoden angeben, weshalb ich jeweilen bei der Besprechung der einzelnen Körper darauf zurückkommen werde.

[1]) Zeitschrift für anorgan Chemie, 1893.

Wie aus den Formeln zu sehen ist, handelt es sich um complexe Salze, die neben dem $Cu_2(CN)_2$-haltigen Anion noch freie Alkalimetalle (K oder NH_4) oder auch Kupfer (Cu^{II}) als Kathion enthalten. Dass es sich hier um freie Jonen handelt, lässt sich durch verschiedene Thatsachen beweisen, so lassen sich z. B. in dem Salz $[Cu_2(CN)_3NH_3] \cdot NH_4$ das Kathion NH_4 direkt durch Zusammenbringen mit Cuprisalzen durch Cu^{II} ersetzen. Dass aber die entstandenen Salze das Cu^{II} als freies Jon besitzen, beweist ihr Verhalten gegen NaOH. Während die K oder NH_4-Salze bei vorsichtiger Behandlung mit NaOH stets zuerst gelbes Kupferoxydul fällen, entsteht bei den Cuprisalzen stets zuerst blaues $Cu(OH)_2$, das beim Kochen sofort in schwarzes Oxyd übergeht.

Im allgemeinen kann man noch sagen, dass die Alkalisalze (K, NH_4, auch Na) alle farblos, die Cuprisalze hingegen sämtlich charakteristisch gefärbt sind, meist braun, blau, grün oder violett.

Ehe ich nun auf die Besprechung der einzelnen Körper übergehe, will ich noch aus oben erwähnten Gründen auf meine Analysenmethoden zu sprechen kommen.

Die wenigsten, die über dieses Gebiet geschrieben haben, geben die Methoden ihrer Analysen an, und wo dies geschehen,[1]) dürften die Methoden nicht ganz einwandsfrei sein.

Bei all' diesen Salzen handelt es sich um die Bestimmung von Cu, (CN), (NH_3) und H_2O und möchte ich aus oben erwähnten Gründen etwas näher auf die von mir angewandten Methoden eintreten.

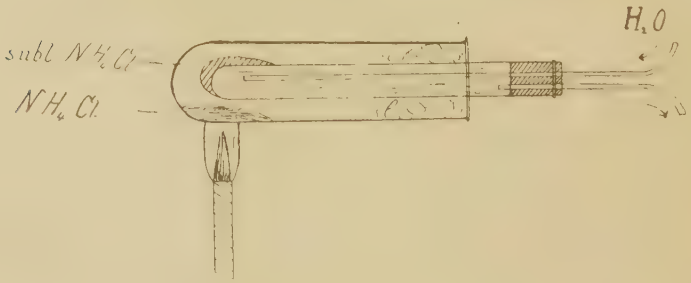
[1]) Fleurent, C. r. 114 (p. 1060).
Hildenkamp, Ann. 97, p. 218.

Die Cu-Bestimmungen wurden nach denselben Methoden, wie bei den Kaliumcuprocyaniden, ausgeführt, da sie sich dort schon gut bewährt hatten. C und H wurden durch Verbrennung der mit CuO gemischten Substanz im Sauerstoffstrom ermittelt, ebenso wurde auch, falls notwendig, N durch Verbrennung bestimmt.

Da es sich meist um eine schnelle NH_3-Bestimmung handelte, konnte es sich nur darum handeln, eine zuverlässige Methode auszuprobieren, die eine vorhergehende Ausscheidung des Cu nicht erfordert, ich meine die Destillationsmethode.

Zur Prüfung der verschiedenen Methoden habe ich mir vor allem folgendermassen reines NH_4Cl dargestellt:

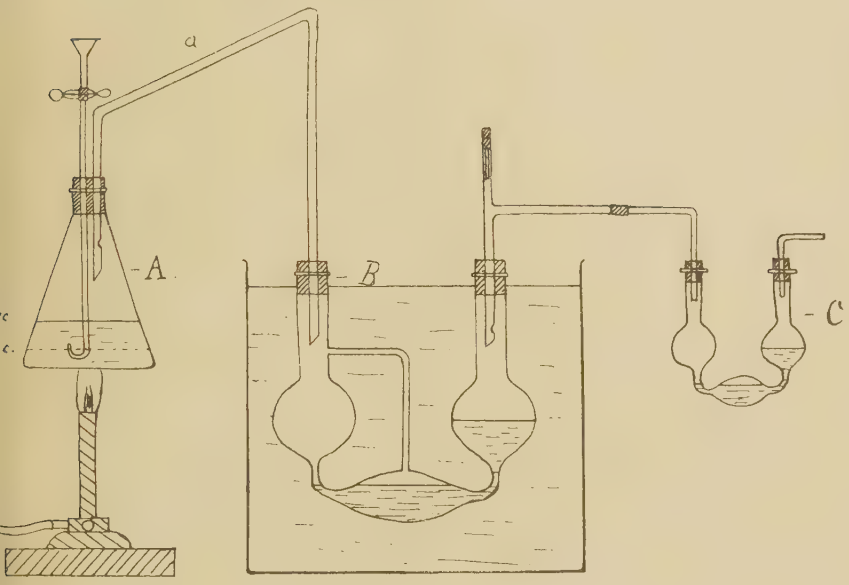
Gewöhnliches NH_4Cl in möglichst concentrierter Lösung wurde durch gasförmige HCl gefällt, abgepresst und 2 mal aus reinem Wasser umkrystallisiert. Das so gereinigte und vollkommen trockne Präparat wurde in einem kleinen Sublimationsapparat sublimiert (Fig. 1) und pulvrisiert über Chlorcalcium aufbewahrt



Nach Prüfung der verschiedenen Destillationsmethoden habe ich die von *Pannertz*[1]) als die zuverlässigste aus-

[1]) Zeitschrift für anorg. Chemie 1900, 5. Heft.
Zeitchrift f. Anal. Chemie XXXIX, pag. 318

probiert und in etwas veränderter Form stets mit gutem Erfolg angewandt.



Pannertz empfiehlt einen ähnlichen Apparat wie den in Fig. 2 abgebildeten; der Hauptbestandteil ist die Péligotröhre mit seitlichem Ansatzrohr, es wird dadurch das lästige Stossen und eventuelle Zurücksteigen der Flüssigkeit gänzlich vermieden. Während Pannertz die ganze Operation im Vacuum bei 80 – 90 mm Hg-Druck vornimmt, bin ich zu denselben guten Resultaten gekommen, indem ich bei gewöhnlichem Drucke arbeitete, die Verbindungsröhre von *A* und *B* aus schwer schmelzbarem Jenenser Glas herstellte und während der ganzen Operation die Vorlage unter Wasserkühlung hielt, um zu vermeiden, dass aus dem heissen Glase eventuell Alkali in Lösung gehe und so die Resultate beeinflusse.

Die kleine Péligotröhre *C'* ist nur dazu da, um eventuell das Eindringen von NH_3-Gasen aus der Laboratoriumsatmosphäre zu vermeiden. In das *T*-Rohr *b* wurde noch der Sicherheit halber ein feuchter Streifen empfindlichen roten Lakmuspapiers eingeführt.

Die Ausführung der Operation ist sehr einfach. Im Erlenmeyer Kolben *A*, der ungefähr 6—800 ccm fasst, wird ca. 0,5—0,8 gr der Substanz in ca. 200 ccm NH_3-freiem Wasser suspendiert, dann der Zapfen aufgesetzt und durch die Trichterröhre ca. 10—15 ccm 10 % Na OH-Lösung (ebenfalls vorher ausgekocht) langsam zufliessen gelassen. Man erhitzt dann solange mit kleiner Flamme, bis etwa 100 ccm Flüssigkeit überdestilliert sind, wozu im ganzen ungefähr 40 ' erforderlich sein werden. Das Destillat wird in der Péligot-Röhre aufgefangen, in die man vorher eine genau abgemessene Menge gestellter Säure (H_2SO_4), nebst wenigen Tropfen Lakmustinktur gebracht hat. Es ist dabei genau darauf zu achten, dass die Röhren unterhalb der Kugeln mit Flüssigkeit angefüllt sind, da sonst die Gase nicht durch die Säure, sondern nur darüberhinweg gehen würden. Man kann zum Schluss noch etwa 10 Minuten einen langsamen Luftstrom durch den Apparat leiten, um ganz sicher alles NH_3 aus den Gefässen zu absorbieren, doch ist das nicht unbedingt notwendig. Zum Schluss prüft man noch den letzten Tropfen der Röhre mit rotem Lakmuspapier und titriert dann die Säure in der Péligotröhre selbst mit genau gestellter $^1/_{10}$ *n* Na OH-Lösung zurück. Hat man vorher ermittelt, wie viel Na OH-Lösung der vorgelegten Säure entsprechen, so kann man aus der Differenz leicht die Menge NH_3 berechnen.

Folgende Versuche mögen als Beleg für die Genauigkeit der Methode gelten:

Versuch I:

in Kolben *A* 200 ccm H_2O + 0,72067 gr NH_4Cl, dazu 11 ccm 10 % Na OH-Lösung.

Zeitdauer bis 100 ccm überdestilliert ca. 40'.

35 ccm H_2SO_4 brauchen zur Neutralisierung 36,58 ccm $\frac{1}{2}$ *n* Na OH.

Ferner haben blinde Versuche ergeben, dass aus dem Glase ca. 0,08 ccm $\frac{1}{10}$ *n* Na OH in Lösung gehen.

In der Vorlage 35,00 ccm H_2SO_4 . .	36,58 ccm $\frac{1}{2}$ *n* Na OH . c
zurücktitriert	8,66 ccm $\frac{1}{2}$ *n* Na OH . c
Also für 0,72067 gr NH_4Cl verbraucht	27,92 ccm $\frac{1}{2}$ *n* Na OH . c
Abzug für Alkali a. d. Glas . .	0,02 ccm $\frac{1}{2}$ *n* Na OH . c
	27,90 ccm $\frac{1}{2}$ *n* Na OH . c

c für $\frac{1}{2}$ *n* Na OH 0,96270. Corr. d. Bürette 27,90 ccm = 27,960 ccm

1000 ccm $\frac{1}{2}$ *n* Na OH = 1000 ccm $\frac{1}{2}$ *n* $NH_4Cl = \frac{1}{2}$. 53,53 g NH_4Cl

c . 27,960 ccm $\frac{1}{2}$ *n* NH_4Cl . . . . . 0,72060 g NH_4Cl

oder in Prozenten ausgedrückt:

$$NH_4Cl = \frac{0{,}72060 \cdot 100}{0{,}72067} = 99{,}99\ \%\ NH_4Cl$$

Versuch II (ganz analog ausgeführt):

Angewandte Menge NH_4Cl = 0,72212 gr.

Vorgelegt 35,00 ccm H_2SO_4	36,58 $\frac{1}{2}$ *n* Na OH . c
zurücktitriert	8,52 $\frac{1}{2}$ *n* Na OH . c
also verbraucht	28,06 $\frac{1}{2}$ *n* Na OH . c

28,06 $\frac{1}{2}$ *n* NaOH . c

a. d. Glase . . . . 0,02 $\frac{1}{2}$ *n* NaOH . c

28,04 $\frac{1}{2}$ *n* NaOH . c

Correktur der Bürette 28,04 ccm = 28,030 ccm

c . 28,030 . $\frac{1}{2}$ *n* NH_4Cl = 0,72223 gr NH_4Cl

also:

$$NH_4Cl = \frac{0{,}72223 \cdot 100}{0{,}72212} = 100{,}01\ \%\ NH_4Cl$$

Der Beweis dafür, dass diese Methoden einwandsfrei sind, liegt offenbar darin, dass die Summe der gefundenen Bestandteile meist nahezu 100 % ausmachte und auch ferner noch darin, dass die Verhältniszahlen der gefundenen Elemente stets der Valenztheorie entsprachen, so wurde z. B. in dem Salze:

$Cu(CN)_2 \cdot 2\,Cu_2(CN)_2 \cdot 4\,NH_3$, bei dessen Analyse nach obigen Methoden gefunden:

				Theorie
Cu	= 58,55 % : 63,6 = 0,921 (: 0,742 = 1,24)	5		58,61 %
CN	= 28,82 % : 26,04 = 1,106 (: 0,742 = 1,49)	6		28,80 %
NH_3	= 12,66 % : 17,07 = 0,742 (: 0,742 = 1,00)	4		12,59 %
Summa	100,03 %			100,00 %
H	= 2,13 % : 1,01 = 2,110 (: 0,742 = 2,85)	12		2,23 %

$Cu_5(CN)_6(NH_3)_4 = 2\,Cu_2(CN)_2 \cdot Cu(CN)_2 \cdot 4\,NH_3$

Wie schon vorher bemerkt, geben leider die meisten Autoren nicht an, nach welchen Methoden sie ihre Analysen ausführen. Ich möchte aber doch auf die wenigen Stellen, wo dies geschehen, näher eintreten. So beschreibt z. B. *Hildenkamp* [1] die Analyse seiner Körper folgendermassen: »Die abgewogene Menge Substanz

[1]) Ann. 97, pag. 218.

wird auf dem Wasserbade mit Salzsäure digeriert, bis kein Geruch nach Blausäure mehr wahrzunehmen ist und alles sich in Lösung befindet. Alsdann wird das Kupfer als Sulfid gefällt und nach dem Eindampfen des Filtrates das NH_3 als Ammoniumplatinchlorid bestimmt.«

Diese Methode scheint hingegen doch die Quelle namhafter Fehler sein zu müssen; denn es hat sich erwiesen, dass sich die Zersetzung der complexen Salze doch etwas anders abspielen muss, als oben angenommen. Da die Salze mit verd. Säuren meist nur bis zur Bildung von $Cu_2(CN)_2$ gespalten werden, muss unbedingt oben die conc. Säure in Anwendung gebracht werden und ebenso, wie bei der Zersetzung solcher Körper mit conc. H_2SO_4 : $CuSO_4$, K_2SO_4 und aus dem CN : CO und $(NH_4)_2SO_4$ entsteht, scheint hier auch aus dem CN zum grössten Teil wenigstens NH_4Cl gebildet zu sein, wie folgende Zahlen beweisen:

Das grüne Salz $[Cu_2(CN)_4\,3\,NH_3] = Cu$, welches der Theorie und den Analysen nach 14,79 % NH_3 enthält, wurde mit HCl genau nach der Vorschrift von Hildenkamp behandelt, dann das Kupfer als Sulfid gefällt und das Filtrat eingedampft zur Trockene. Der Rückstand nun mit NaOH im Destillationsapparat der NH_3-Bestimmung unterworfen, zeigte in 2 Proben, das eine Mal 31,42 % NH_3, das andere Mal 29,97 % NH_3; also vollständig unbrauchbare Zahlen, die aber immerhin beweisen, dass fast alles N aus CN in Ammoniumsalz übergegangen ist.

Folgende Zustammenstellung möge eine Uebersicht über die bisher untersuchten complexen Kupfercyanür-Verbindungen geben:

I. Gesättigte Verbindungen.

$[Cu_2(CN)_2]$ und $[Cu_2(CN)_2(NH_3)_2]$

II. Einwertige Verbindungen.

a) Kaliumverbindungen:

$[Cu_2(CN)_3]$ - K, $[Cu_2(CN)_3 . H_2O]$ - K, $[Cu_2(CN)_3 . (NH_3)]$ - K

b) Ammoniumverbindungen:

$[Cu_2(CN)_3 . H_2O]$ - NH_4, $[Cu_2(CN)_3 . NH_3]$ - NH_4,
$[Cu_2(CN)_3 . (NH_3)_3]$ - NH_4 (?)

c) Cupriverbindungen:

$[Cu_2(CN)_3 . H_2O] — Cu^{II} — [Cu_2(CN)_3]$ olivengrün
$[Cu_2(CN)_3 . NH_3] — Cu^{II} — [Cu_2(CN)_3 . NH_3]$ braun
$[Cu_2(CN)_3 . (NH_3)_2] — Cu^{II} — [Cu_2(CN)_3 . (NH_3)_2]$ violett

III. Zweiwertige Verbindungen.

a) Alkaliverbindungen:

$[Cu_2(CN)_4] = K_2$, $[Cu_2(CN)_4] = Na_2$, $[Cu_2(CN)_4] = (NH_4)_2$

b) Cupriverbindungen:

$[Cu_2(CN)_4 . H_2O] = Cu$, $[Cu_2(CN)_4 . 5\,H_2O] = Cu$ zeisiggrün
$[Cu_2(CN)_4 . (NH_3)_3] = Cu$ grün
$[Cu_2(CN)_4 . (NH_3)_4] = Cu$ blau

Von diesen Verbindungen habe ich die Kaliumverbindungen weiter oben beschrieben, ich bin daher nur noch auf die Ammoniumverbindungen, sowie auf die Cupriammoniaksalze näher eingetreten. Die mehrwertigen Cupricyanverbindungen, sowie die Salze mit andern Metallen, wie Ag, Co, Ni, Fe etc. gehören nicht in den engeren Rahmen dieser Arbeit.

Kupfercyanürammoniak [$Cu_2(CN)_2 . 2 NH_3$].

Dieses eigenartige Additionsprodukt von Kupfercyanür mit Ammoniak wurde zuerst von *Schiff* und *Becchi*[1]) dargestellt und zwar einfach aus Kupfercyanür und NH_3. Leitet man nämlich über Kupfercyanür im Porzellanschiffchen O-freies NH_3, so wird davon unter Erwärmen so viel NH_3 absorbiert, als der Formel $Cu_2(CN)_2 . 2 NH_3$ entspricht. Einfacher erhält man dasselbe durch Kochen von $Cu_2(CN)_2$ mit wässrigem NH_3 bei Luftabschluss. Auf dieser Bildung beruht auch das Entstehen dieses Salzes bei folgendem Versuch. Kocht man Kaliumcuprocyanide mit Wasser und leitet man in der Wärme bei Luftabschluss z. B. in einer H- oder N-Atmosphäre gasförmiges NH_3 ein, so löst sich das hydrolytisch abgeschiedene Kupfercyanür auf und beim Erkalten scheiden sich flimmernde Krystalle obiger Verbindung aus. Arbeitet man aber bei allen diesen Operationen bei Luftzutritt, so bilden sich grüne, blaue und violette Oxydationsprodukte, auf die ich weiter unten zurückkommen werde.

Das Salz, welches mir zur Analyse und nähern Untersuchung zur Verfügung stand, hatte ich allerdings zufällig erhalten. Ich erhielt dasselbe in grössern Mengen fast immer bei meinen Versuchen das Salz $[Cu_2(CN)_3 . 3 NH_3] - NH_4$ darzustellen, worauf ich weiter unten noch näher eintreten werde. Auf diese Weise erhielt ich es am reinsten auf folgendem Wege: Ca. 10 gr des Salzes $[Cu_2(CN)_3 . H_2O] - NH_4$ (siehe weiter unten) wurden in einer Einschmelzröhre mit conc. Ammoniaklösung übergossen und zwar, um jede Oxydation zu

[1]) C. r. 60, pag. 33.

vermeiden, in einer Wasserstoffatmosphäre. Die alsdann zugeschmolzene Röhre wurde einige Stunden im Kanonenofen einer Temperatur von ca. 140—150 ° C. ausgesetzt und dann langsam erkalten gelassen. Es hatten sich grosse, derbe, weisse Krystallstöcke ausgeschieden, die nach dem Oeffnen der Röhre sofort von der Mutterlauge durch Abpressen und Saugen befreit wurden und zwecks Reinigung und Trocknen mit Alkohol und Aether behandelt wurden. Möglichst schnell der Analyse unterworfen, erhielt ich folgende Resultate:

Angewandt: 0,52246 gr Substanz (nach der NH_3-Bestimmung wurde der Kolben-Inhalt mit HNO_3 angesäuert, in einer Porzellanschale eingedampft und dann in einer Platinschale der Elektrolyse unterworfen).

NH_3	=	15,87 %	Theorie erfordert:	15,99 %
Cu	=	59,57 %	» »	59,60 %
(CN) ber.	=	24,39 %	» »	24,40 %
Summa		99,83 %		100,00 %

Eine direkte Kontroll-Cu-Bestimmung ergab aus 0,53175 gr Substanz: Cu = 59,52 %.

Also ist die Formel: $Cu_2(CN)_2 \cdot 2\,NH_3$.

Eigenschaften: $Cu_2(CN)_2 \cdot 2\,NH_3$ bildet farblose, derbe, gestreifte Krystalle, die oftmals Zwillinge bilden; die Auslöschung bildet mit der Streifung einen Winkel von ca. 45 ° und geht parallel mit der Zwillingsnaht. Da sich das Salz an der Luft durch Oxydation äusserst schnell verändert und undurchsichtig wird, ist es leider nicht möglich nähere Untersuchungen über die Krystallformen auszuführen. In kaltem Wasser ist es fast ganz

unlöslich, wird hingegen beim Kochen zersetzt in entweichendes NH_3 und bräunliche, wahrscheinlich Cuprocupricyanide. In Alkohol und Aether ist es unlöslich, löst sich aber leicht bei O-Abschluss in NH_3-Flüssigkeit, sowie in Cyaniden beim Erwärmen auf. Säuren scheiden sofort Kupfercyanür aus, während Na OH das Ammoniak austreibt und schon in der Kälte das Kupferoxydul ausscheidet. Die ammoniakalische Lösung des Salzes färbt sich an der Luft sehr schnell tiefblau und lässt blaue Nadeln fallen, die nach längerem Stehen durch NH_3-Verlust in einen grünen Körper übergehen. Kocht man hingegen die ursprüngliche Lösung an der Luft, so scheiden sich an der Oberfläche blass violette Blättchen aus. Auf alle diese Körper werde ich noch zurückkommen. Von Schwefelwasserstoff wird das Salz sogar im trocknen Zustande sofort geschwärzt.

Verhalten der Kaliumcuprocyanide gegenüber Ammoniak.

Leitet man über verschiedene Proben von

$[Cu_2(CN)_3 . H_2O] - K$, $[Cu_2(CN)_4] = K_2$ u. $[Cu_2(CN)_8] - K_6$

im Porzellanschiffchen in einer Röhre trockenes NH_3-Gas, so sieht man, dass sich nur das erste Salz verändert. Qualitative Untersuchungen zeigten dann auch, dass $[Cu_2(CN)_3 . H_2O] - K$ Ammoniak aufgenommen hatte, während die andern Salze unverändert geblieben waren.

In einem kleinen Kölbchen wurden 1,75650 gr $[Cu_2(CN)_3 H_2O] - K$ abgewogen, die Luft durch Stickstoff verdrängt und dann NH_3 in langsamem Strom auf das

Pulver geleitet, es trat eine lebhafte Reaktion ein, wobei infolge starker Erwärmung Wasserdampf entwich. Um die letzten Spuren von Wasser aus dem Kölbchen zu entfernen, wurde dasselbe von einem Dampfmantel umgeben. Um ein Stäuben der Substanz zu verhindern, waren die Zu- und Ableitungsröhren mit Glaswolle versehen. Die Analyse ergab später, dass auch wirklich NH_3 absorbiert war, trotz der konstatierten Gewichtsabnahme von 0,05985 gr. Liess man das Gefass verschlossen 24 Stunden stehen, so trat dennoch Oxydation und tiefe Bräunung der Substanz ein, nebst einer Gewichtszunahme von 0,07455 gr. Der ganze Kolbeninhalt der Destillation mit Na OH unterworfen, ergab einen NH_3-Gehalt von 7,43 % der ursprünglich angewandten Substanz, während 6,53 % der theoretische NH_3-Gehalt von $[Cu_2(CN)_3 NH_3] - K$ sein würde. Auch der berechnete Kupfergehalt steht zum gefundenen Ammoniak ungefähr im molekularen Verhältnis von 2 : 1, so dass man ziemlich sicher die Existenz des Salzes $[Cu_2(CN)_3 . NH_3] - K$ annehmen muss, umsomehr, als die entsprechende Ammoniumverbindung bekannt ist.

Die Versuche, den Körper auf nassem Wege darzustellen, waren erfolglos. Um Oxydation zu vermeiden, wurden die Kaliumcuprocyanide in einer H- oder N-Atmosphäre mit conc. NH_3 übergossen und auf dem Wasserbade solange gasförmiges NH_3 eingeleitet, bis sich alles gelöst hatte. Beim Abkühlen schieden sich zwar weisse, flimmernde Krystalle aus, die NH_3-haltig waren, doch zeigte die Analyse, dass es sich um das Salz $Cu_2(CN)_3 - 2\ NH_3$ handelte. (Cu = 59,52 %, theoretisch 59,60 %.) Beim weitern Krystallisieren fielen

die bekannten weissen Nadeln des Kaliumcuprocyanides $Cu_2(CN)_4 \cdot K_2$ aus, die sich als vollkommen NH_3-frei erwiesen. Selbst beim Einleiten von NH_3 in die Mutterlauge unter Eiskühlung kam man zu keinem bessern Resultat.

Ammoniumcuprocyanide.

Schiff und *Becchi*[1]) haben durch freiwilliges Verdunstenlassen einer Lösung von Kupfercyanür in Cyanammonium glänzende Schuppen von $[Cu_2(CN)_3] \cdot NH_4$ erhalten. Ich habe denselben Körper, allerdings H_2O-haltig, auf anderem Wege, mit Umgehung der Darstellung von Cyanammonium dargestellt. Nach einer Vorschrift von *Dufau*[2]), der jedoch einen anderen Körper, nämlich $[Cu_2(CN)_4] \cdot (NH_4)_2$ erhalten hat, erhielt ich ebenfalls das H_2O-haltige Salz.

Fällt man aus kochender Kupfersulfatlösung mit NaOH Kupferoxyd aus und dekantiert etwa 6—8 mal mit heissem dest. Wasser, so ist dasselbe genügend rein, um daraus die Ammoniumsalze darzustellen. Man suspendiere in einem Erlenmeyer-Kolben auf dem Wasserbade das Kupferoxyd mit NH_3-Flüssigkeit und leite in der Wärme HCN ein (HCN aus Ferrocyankalium und verd. H_2SO_4). Nach einiger Zeit scheiden sich grüne Nadeln in der Flüssigkeit aus, die sich aber nach und nach zu einer farblosen Flüssigkeit, nur durch etwaige organische Substanzen verunreinigt, wieder lösen. Durch Filtrieren und Eindampfen erhält man glänzende Krystalle,

[1]) Jahresber. 1865, pag. 291.
[2]) C. r. 36, pag. 1099.

die man, falls nötig, nochmals aus Wasser umkrystallisieren kann, die aber meist schon genügend rein sind. (Präparat b und c.)

Analyse:

	a	b	c	Theorie
Cu	= 52,70 %	52,49 %	—	52,69 %
CN	= 32,04 %	32,38 %	32,42 %	32,35 %
H	= 2,53 %	2,53 %	2,40 %	2,53 %
NN_3	= 7,25 %	7,02 %	—	7,07 %

Hieraus berechnet sich die Formel:

$[Cu_2(CN)_3H_2O] \cdot NH_4$ ein weisses Salz.

Während die Proben b und c nach obigem Verfahren dargestellt waren, war die Substanz a viel einfacher auf dem Prinzip der Methode von Schiff und Becchi fussend, dargestellt worden. Frisch gefälltes Kupfercyanür wurde mit wässrigem HCN auf dem Wasserbade übergossen und NH_3 eingeleitet, solange noch absorbiert wurde. Nach dem Filtrieren schied sich beim Abkühlen Substanz ab, die sich also durch die Analyse als identisch mit b und c erwiesen hat.

Man erhält das Salz in farblosen, glasglänzenden, triklinen Krystallen, die sich durch ausserordentlich hohe Doppelbrechung auszeichnen und nach $\infty P \breve{\infty}$ vollkommen spaltbar sind. Man trifft die Kombinationen r P., l P', $\infty P \overline{\infty}$, $\infty P \breve{\infty}$ und o P. Die Auslöschungsschiefe beträgt ca. 1—2°. Die optische Achsenebene verläuft ungefähr parallel o P; die auf $\infty P \overline{\infty}$ austretende Mittellinie verläuft parallel der a-Achse; der daraus sich ergebende, schiefe Achsenaustritt auf $\infty P \overline{\infty}$ ist sehr schön.

In Wasser ist das Salz löslich, schwerer in Alkohol, im trockenen Zustande sehr beständig. Beim Erwärmen auf ca. 100 ° entweicht H_2O, später bei ca. 120 ° C. auch Cyanammonium und zuletzt scheidet sich metallisches Cu aus, wodurch die Salzmasse einen roten Schimmer bekommt. Gegen Säuren und Alkalien verhält es sich gleich, wie die andern Salze. Hingegen zeigt es gegen NH_3-Lösung je nach Temperatur und Druck ein verschiedenes Verhalten. Im Rohr unter O-Abschluss mit NH_3 unter Druck erhitzt, resultiert $Cu_2(CN)_2 . 2 NH_3$, während man durch einmaliges Uebergiessen der gepulverten Substanz mit NH_3 (möglichst concentriert) bei gewöhnlicher Temperatur einen Ersatz des H_2O durch NH_3 im Molekül erhält. Man muss mit derselben Vorsicht arbeiten, wie bei der Darstellung von $Cu_2CN . 2 NH_3$, da auch das Ammoniumsalz sehr leicht durch Oxydation in gefärbte Salze übergeht. Das getrocknete, weisse Krystallmehl der Analyse unterworfen, giebt:

			Theorie
Cu	=	53,16 %	52,90 %
CN	=	32,31 %	32,48 %
NH_3	=	13,72 %	14,10 %
H	=	2,40 %	2,94 %

Also die Formel:

$[Cu_2(CN)_3 . NH_3] - NH_4$ ein weisses Salz.

Das Salz gibt leicht NH_3 ab und verändert sich an feuchter Luft sehr schnell durch Oxydation.

Fleurent[1]) hat das Salz

$[Cu_2(CN)_3 . 3 NH_3] - NH_4$

[1]) C. r. 113, pag. 1045.

dargestellt, analysiert und beschrieben. Durch empirische Versuche ist er zur folgenden Darstellungsmethode gelangt:

Man bringe 3 Lösungen zusammen und zwar:

1) 15 gr $CuCl_2$ mit NH_3 gefällt, bis sich das ausgeschiedene $Cu(OH)_2$, eben wieder gelöst hat.
2) 3 gr NH_4Cl.
3) 22 gr KCN.

Das Gesammtvolumen betrage 200—220 ccm. Die blaue Lösung im Rohr 3 Stunden auf 125—130 ° C. erhitzt, entfärbt sich. Wenn man beim Oeffnen der Röhre verdünnte Essigsäure zusetze bis sich eine leichte Trübung einstelle, so erhalte man das gewünschte Salz in farblosen, hexagonalen Lamellen, unlöslich in Wasser, in heissem Wasser hingegen etwas löslich.

Analyse von *Fleurent* [1]:

Cu	= 45,63 %	46,10 %	Theorie
CN	= 28,83 %	28,60 %	»
NH_3	= 25,08 %	24,92 %	»

Ich habe diesen Versuch öfters wiederholt, doch ist es mir nicht gelungen, obiges Salz zu erhalten. Wenn ich in obiger Concentration arbeitete, schied sich auf Zusatz von Essigsäure bis zur Trübung überhaupt nichts aus und wenn man das Reaktionsgemisch auf dem Wasserbade langsam eindampfte, so erhielt ich ein Salz, das sich mit H_2O zersetzte und nur 1,23 % NH_3 enthielt.

[1]) C r. 113, pag. 1045.

Dasselbe Reaktionsgemisch in concentrierterer Lösung schied in der Röhre schon weisse Krystalle von $Cu_2(CN)_2 \cdot 2\,NH_3$ aus.

Ein stöchiometrisch ausgerechnetes Rezept:

20 gr $Cu_2(CN)_2$ 7,25 gr KCN 5,98 gr NH_4Cl 25 ccm NH_3 (spez. Gew. 0,885)	ca. 2 Stunden auf 200 ° C erhitzt.

lieferte auch nicht das gewünschte Salz, sondern nach dem Ansäuren des Reaktionsproduktes mit verd. Essigsäure schied sich ein Salz aus, das auf 2 Atome Cu nur 1 Mol. NH_3 enthielt (50,44 % Cu und 6,13 % NH_3).

Der voraussichtlich einfachste Weg, aus $[Cu_2(CN)_3 \cdot H_2O] \cdot NH_4$ mit conc. NH_3 ein Salz mit 3 NH_3 zu erhalten, war ebenfalls erfolglos; es resultierte, wie schon erwähnt, reines $Cu_2(CN)_2 \cdot 2\,NH_3$.

Die meisten dieser Lösungen waren durch Oxydation anfangs blau, nach dem Erhitzen aber wieder farblos geworden.

Leider steht mir die NH_3-Bestimmung *Fleurents*[1]) nicht zur Verfügung, er gibt in seiner Abhandlung über ähnliche Verbindungen nur die Methode der CN-Bestimmung an, die ich noch kurz erwähnen möchte:

Die in einem kleinen Röhrchen abgewogene Substanz wird im geschlossenen Rohre mit reiner HNO_3 und $AgNO_3$, das vorher mit dem 3-fachen Vol. Wasser verdünnt ist, 2 Stunden auf 50 – 60 ° C. erwärmt und das AgCN genau wie AgCl bestimmt.

Ob diese Methode ganz einwandfrei ist, möchte ich dahin gestellt sein lassen.

---

[1]) C. r. 114, pag. 1060.

Cuprocupricyanid-Ammoniak-Verbindungen.

I. $[Cu_2(CN)_3 . NH_3]_2 = Cu^{II}$ ein braunes Salz.

Wie schon erwähnt, unterscheiden sich alle Cupricuprocyanverbindungen von den übrigen durch ihre Färbung, schon die Cuprocupricyanide sind alle durchweg gelb bis braun gefärbt, während das Cuprocyanid für sich rein weiss ist, ebenso sind auch die entsprechenden NH_3-Verbindungen alle ohne Ausnahme gefärbt.

Die Verbindung $[Cu_2(CN)_3 . NH_3]_2 = Cu^{II}$ erhielt ich aus dem oben beschriebenen Ammoniumsalz $[Cu_2(CN)_3 . NH_3] - NH_4$ durch Verreiben desselben mit pulverisiertem Cupriacetat in äquivalenten Mengenverhältnissen. Es resultierte ein braungrünes Pulver, welches mit H_2O gewaschen und Aetheralkohol getrocknet, eine reinbraune Farbe zeigte.

Analyse:

Cu	=	62,28 %	Theorie 62,55%
NH_3	=	6,84 %	6,72 %
CN	=	30,98 % (Differenz)	30,73 %

Also die Formel:

$$[Cu_2(CN)_3 . NH_3]_2 = Cu$$

wie sie sich übrigens schon aus der Darstellungsmethode ergibt. Das Salz bildet ein braunes, amorphes Pulver, das in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich ist, durch Kochen

mit Säuren und Alkalien zersetzt wird, in NH_3 hingegen beim Kochen löslich ist und NH_3-reichere Salze beim Abkühlen ausscheidet. Umgekehrt aber verlieren die so erhaltenen Salze beim weiterm Erwärmen und Eindampfen das angelagerte NH_3 und bilden das braune amorphe Salz wieder.

$[Cu_2(CN)_3 . (NH_3)_2]_2$ = Cu^{II} ein violettes Salz.

Diese Formel gibt *Hildencamp* [1]) einem blauen Körper, den er aus grünen, rektangulären Blättchen, denen er die Formel $2\,Cu(CN)_2 - Cu(CN)_2 . 4\,NH_3 . 2\,H_2O$ gibt, durch Uebergiessen mit einer Lösung von gleichen Teilen nicht zu verdünnter Ammoncarbonatlösung und Ammoniaklösung erhalten hat. Hildenkamp bestimmt das CN ebenfalls als AgCN und das Cu, wie schon oben beschrieben, als Cu_2S und in dem Filtrat das NH_3 als Ammoniumplatinchlorid, sowie das Wasser aus der Differenz. Er erhält folgende Zahlen:

Cu	=	58,29 %	58,14 %	Theorie = 58,61 %
NH_3	=	12,35 %	12,98 %	12,58 %
CN	=	28,79 %	28,67 %	28,80 %

Wie ich noch später schildern werde, habe ich Hildenkamps Versuche genau wiederholt und bin zu demselben blauen Körper gekommen, dem ich jedoch, sowohl nach Darstellung als Analyse, die Formel $[Cu_2(CN)_4 . 4\,NH_3]$ = Cu gegeben habe.

Schiff und *Becchi* [2]) erwähnen nun allerdings diesen schönen violetten Körper, den sie durch Kochen einer

[1]) A. 97, pag. 221.
[2]) C. r. 60, pag. 33.

ammoniakalischen Auflösung des weissen Kupfercyanürammoniaks als glänzende, violette Krystalle an der Oberfläche erhalten haben und behaupten, es handle sich um $Cu_2(CN)_2 . NH_3$, dem etwas $Cu(CN)_2 . 2\,NH_3$ beigemengt sei. Leider geben sie die Analysenresultate nicht an, ich glaube jedoch, dass sie denselben Körper, wie ich ihn dargestellt habe, in Händen gehabt haben.

Ich habe denselben auf verschiedene Weise erhalten und habe in der Analyse unzweideutig übereinstimmende Resultate erzielt. Man erhält die charakteristischen, violetten Blättchen sehr oft als Zwischenprodukt bei der Behandlung von Ammonium- oder Kaliumcuprocyaniden mit NH_3. Zur Darstellung verfährt man am besten, indem man $[Cu_2(CN)_3 . H_2O] - NH_4$ andauernd mit NH_3 kocht und heiss filtriert; es scheiden sich gewöhnlich dann schon die violetten Blättchen ab, noch mehr aber beim Erkalten. Probe *a* wurde so dargestellt.

Durch Kochen der Kaliumcuprocyanide mit NH_3 an der Luft bilden sich meist blaue Nadeln von der Formel $[Cu_2(CN)_4(NH_3)_4] = Cu$, die aber bei längerem Kochen wieder Ammoniak abspalten und das violette Salz in schönen Blättchen an der Oberfläche der Flüssigkeit ausscheiden. Probe *b* wurde auf diese Weise dargestellt. Die Analyse gab folgende Resultate:

	a	*b*	Theorie
Cu =	58,55 %	58,42 %	58,61 %
CN =	28,82 %	—	28,80 %
NH_3 =	12,66 %	12,56 %	12,58 %

Die Zusammensetzung ist daher:

$$[Cu_2(CN)_3 . 2\,NH_3]_2 = Cu$$

Die äusserst dünnen, violetten, glatten Blättchen gehören dem rhombischen System an und treten in den Kombinationen (100), wahrscheinlich mit (111) und (010) auf. Die Winkel der Flächen (011) : ($0\bar{1}1$) = 113,6 ° und (011) : (010) = 123,2 °. Die Krystalle zeigen in der Tischebene kaum eine ausgesprochene Spaltbarkeit, sie lassen sich, ohne auszubrechen, durchstechen; hingegen scheint ein hoher Grad der Spaltbarkeit parallel (100) zu bestehen. Der Pleochroïsmus ist sehr schwach ausgeprägt, ebenso die Doppelbrechung. Absorption c > b. Auf (100) tritt eine negative Bisektrix aus; die optische Achsenebene verläuft parallel (010) S > V.

Die chemischen Eigenschaften sind sehr ähnlich denen des vorhergehenden Salzes. Die Krystalle sind ebenfalls sehr beständig an der Luft in trockenem Zustande, lässt man sie hingegen längere Zeit in der Mutterlauge der Kaliumcuprocyanide stehen, so verlieren sie nach und nach ihr Ammoniak wieder und bilden alsdann in der Mutterlauge perlmutterartig flimmernde Blättchen, die sich als völlig NH_3-frei erwiesen und aus reinem Kaliumcuprocyanid $Cu_2(CN)_4K_2$ bestanden. Mit conc. NH_3 in Lösung gebracht, entsteht wie bei all' diesen Salzen eine tiefblaue Flüssigkeit, die blaue glänzende Nadeln ausscheidet. (Siehe weiter unten). Gegenüber Säuren und Alkalien verhält sich das Salz genau wie das vorhergehende.

$Cu_2(CN)_3 \cdot 3\,NH_3$ Cu ein grünes Salz.

Schon bei der Darstellung des Salzes $Cu_2(CN)_3 . H_2O \cdot NH_3$ wurden vorübergehend grüne Nadeln erwähnt, die sich in einer Kupferoxydammoniaklösung beim Einleiten

von Blausäure in der Wärme ausschieden. Schon *Hildenkamp*[1]) benutzte diese Methode zur Darstellung eines Körpers, dem er die Formel $2\,Cu_2(CN)_2 . Cu(CN)_2 . 4\,NH_3 - 2\,H_2O$ gab und erwähnte ebenfalls die Darstellung eines blauen Körpers, den er durch Behandlung des grünen mit $(NH_4)_2CO_3$ und NH_3 erhielt und der dieselbe Formel, wie der grüne, blos H_2O-frei haben sollte. Auch *Schiff* und *Becchi*[2]) haben das grüne Salz, auf dieselbe Weise dargestellt, in Händen gehabt, gaben ihm jedoch die Formel $2\,Cu_2(CN)_2\,Cu(CN)_2 . 6\,NH_3$ und dem blauen Salz die Formel $2\,Cu_2(CN)_2 . Cu(CN)_2\,4\,NH_3$. Ebenso auch *Dufau*,[3]) der dem grünen Körper die Formel $Cu_2(CN)_2 . Cu(CN)_2 . 4\,NH_3$, dem blauen $Cu_2(CN)_2\,Cu(CN)_2 . 6\,NH_3$ beilegte. Auch in neuerer Zeit hat *Fleurent*[4]) über dasselbe Thema gearbeitet und dieselben Salze dargestellt, indem er allerdings umgekehrt verfuhr und erst das blaue Salz und aus diesem durch NH_3-Verlust das grüne Salz erhielt. *Fleurent* gibt wiederum eine neue Formel an, obschon es sich um denselben Körper, wie oben, handelt; er fand für das grüne Salz:

$$2\,Cu_2(CN)_2 . Cu_2(CN)_2 . 2\,NH_3 . 3\,H_2O$$

und gibt als Beleg folgende Analysen-Resultate:

Cu	=	50,80 %	Theorie 51,00 %
NH_3	=	6,80 %	6,82 %
CN	=	31,09 %	31,22 %
H_2O	=	—	10,86 %

ferner für das blaue Salz $2\,Cu_2(CN)_2 . NH_4CN . 2\,NH_3\,3\,H_2O$ also, obschon es sich um ein gefärbtes Salz handelt, frei

[1]) Ann. 97, pag. 221.
[2]) C. r. 60, pag. 33.
[3]) C. r. 36, pag. 1099.
[4]) C. r. 114, pag. 1060.

von Cupriionen, was schon an und für sich den gemachten Erfahrungen nach sehr unwahrscheinlich ist.

Er findet für dieses Salz:

Cu	=	51,20 %	Theorie	51,50 %
CN	=	26,30 %		26,37 %
NH_3	=	9,90 %		10,90 %
H_2O	=	—		11,23 %

Ich habe nun alle Darstellungsmethoden dieser Körper wiederholt und bin stets zu demselben Salze gekommen, wie es sich einerseits durch die Analyse, anderseits durch krystallographische Beobachtungen bestätigte. Hildenkamp, dessen Analysenresultate ich schon bei der Darstellung des Salzes $[Cu_2(CN)_3\ 2\ NH_3]_2 = Cu$ erwähnte, und Dufau gingen beide von Kupferoxydammoniak aus und leiteten HCN ein. Am besten verfährt man folgendermassen: Kupfersulfatlösung wird mit NH_3 so lange versetzt, bis alles Kupferhydroxyd wieder gelöst ist, auf dem Wasserbade wird in der Wärme HCN eingeleitet bis sich die grünen Nadeln eben anfangen auszuscheiden; beim Erkalten fallen noch mehr aus. Filtriert man aber noch warm und versetzt die noch warme Mutterlauge mit Alkohol, so fallen die Nadeln besonders schön aus. Dieselben kann man mit Wasser ungeschadet waschen und an der Luft trocknen. Präparat *a*.

Schiff und Becchi gingen von fertigem $Cu_2(CN)_2$ aus, dass sie mit Ammoniak bei Luftzutritt kochten, und liessen die blaue Lösung krystallisieren. Sie erhielten dabei Gemische des grünen und blauen Salzes.

Fleurent benutzte die Mutterlauge seiner verschiedenen Versuche, bei denen $CuCl_2$, KCN und NH_4Cl nebst NH_3 in der Röhre erhitzt waren, und erhielt auf

die Weise beim Stehenlassen an der Luft zuerst den blauen Körper und bei längerem Stehen den grünen aus diesem. Auch diese Versuche habe ich mehrfach wiederholt, ging auch direkt von den fertigen Kaliumcuprocyaniden und ähnlichen Verbindungen aus und behandelte dieselben bei Luftzutritt mit conc. NH_3. Stets resultierte dasselbe schöne blaue Salz, das dann bei längerem Stehen in der Lösung oder noch schneller an der Luft durch NH_3-Verlust in das grüne überging. Präparat *b*.

Resultate der Analysen:

	a	*a*	*a*	*a*	*b*	*b*	Theorie
Cu	= 54,91%	54,73%	54,67%	54,83%	54,52%	54,61%	55,11%
C	= 13,33%	—	—	—	13,61%	—	13,86%
N	= 28,34%	28,20%	—	—	—	—	28,39%
H	= 2,87%	—	—	—	2,63%	—	2,63%
NH_3	= 14,79%	14,79%	—	—	14,66%	14,61%	14,79%

Hieraus ergibt sich die Formel:

$$[Cu_2(CN)_4 \cdot 3\ NH_3] = Cu\ (grün)$$

Das Salz bildet schöne, glänzende, rhombische Nadeln, die in den Kombinationen (111), (100), (010) auftreten. Die Messung der Winkel ergab (011) : $(0\bar{1}1)$ = 100,0°; (011) : (010) = 130,0°, und (101) : $(\bar{1}01)$ ca. 94°. Die Krystalle sind etwas parallel gestreift und besitzen eine ziemlich gute Spaltbarkeit parallel (010); die Kanten sind meist unscharf. Ferner zeichnet sich die Substanz durch wunderschönen Pheochroïsmus aus und zwar parallel c : grün und parallel b : blau. Die Absorption ist b = c. Die Färbung der Krystalle ist so intensiv, dass nur dünnste Blättchen ein höchst undeutliches Achsenbild geben.

An der Luft ist das Salz sehr beständig und wird selbst von kochendem Wasser nur sehr wenig zersetzt, in Alkohol und Aether ist es unlöslich, nur in NH_3 löst es sich und kann aus demselben umkrystallisiert werden. Durch Alkalien wird es zersetzt und ebenso wie alle diese NH_3-Verbindungen auch durch Schwefelwasserstoff, welcher das trockene Salz sofort schwarz färbt. Ebenso wird es auch von Säuren angegriffen und zwar unter Entwicklung von HCN und Ausscheidung von $Cu_2(CN)_2$. Beim Erhitzen auf 120 ° entweicht alles NH_3, während schon bei 140 ° weitergehende Zersetzung eintritt.

$[Cu_2(CN)_4 . 4\,NH_3]$ = Cu ein blaues Salz.

Dieses schöne blaue Salz, dessen Darstellung und Litteraturangaben schon bei dem vorhergehenden Körper erwähnt sind, wurde das einemal durch Fällung der conc. NH_3-Lösung des grünen Salzes $[Cu_2(CN)_4 . 3\,NH_3]$ = Cu mit Alkohol erhalten als ein feines himmelblaues Krystallmehl, das an der Luft sofort NH_3 abgab und durch seine Unbeständigkeit die Analysenresultate beeinflusste; das andere Mal erhielt ich es durch Stehenlassen von $[Cu_2(CN)_3 . H_2O] - NH_4$ mit NH_3 an der Luft in langen, glänzenden Nadeln, die etwas widerstandsfähiger waren. Präparat *a* und *b*.

Die Analyse gab folgende Resultate:

	a	*a*	*b*	Theorie
Cu	53,29 %	53,16 %	52,38 %	52,52 %
CN	28,20 %	— (als Diff.)	28,85 %	28,67 %
NH_3	17,34 %	17,27 %	18,77 %	18,79 %

Berechnung der Formel:

$$[Cu_2(CN)_4 . 4\,NH_3] = Cu.$$

Es bildet blaue, lange, längsgestreifte Nadeln, die ziemlich gerade auslöschen und leicht Krystallskelette bilden, sowie infolgedessen kaum Endabgrenzungen zeigen. Sie besitzen folgenden Pleochroïsmus:

Parallel der Streifung hellblau, senkrecht dazu dunkelblau. Senkrecht zur Tischebene ist ein Achsenkreuz sichtbar, das aber durch die Eigenfarbe stark gestört wird, $S > V$. Weitere Bestimmungen konnten wegen der schlechten Ausbildung und der leichten Zersetzbarkeit leider nicht ausgeführt werden.

Wie schon erwähnt, verliert das Salz spielend leicht NH^3 und geht dann in das grüne Salz über. Sonst besitzt es dieselben Eigenschaften, wie das grüne, betreffs Löslichkeit und Verhalten gegen Reagentien, auch von Schwefelwasserstoff wird es sofort zersetzt.

Fassen wir zum Schluss noch einmal kurz zusammen was für Ergebnisse man aus obiger Abhandlung ableiten kann, so kommen wir zu folgenden Schlussfolgerungen:

1. Dass es sich bei allen complexen Cuprocyanürverbindungen um complexe Salze handelt und dass von den 3 bekannten Kaliumcuprocyaniden nur das Kaliumcuprocyanid $[Cu_2(CN)_8]K_6$ eine Fällung mit H_2S zu verhindern vermag, dass man aber in Lösung, um hydrolytische Spaltung dieses Salzes zu vermeiden, einen mit der Verdünnung zunehmenden Ueberschuss an freiem KCN zusetzen muss.

2. Dass die Titrationsversuche von $CuSO_4$ mit KCN nur dann brauchbare Resultate liefern, wenn man

stets bei derselben Concentration, gleichem Volumen und annähernd gleicher Menge Cu arbeitet. Ferner ersieht man aus den stöchiometrischen Berechnungen, dass ein Salz von der allgemeinen Formel $[Cu_2(CN)_6]R_4$ existenzberechtigt ist, jedoch bisher nicht hat isoliert werden können.

3. Dass man aus dem Studium der Cuprocyanürammoniake erkennt, wie die modernen, verfeinerten Analysenmethoden die Richtigstellung früher fälschlich angenommener Formeln gestatten und dass zu den früher bekannten noch eine Reihe neuer Körper hinzugefügt werden konnten.

Es scheint hingegen das Studium über diese Salze noch lange nicht erschöpft zu sein, so dass die Untersuchungen hierüber fortgesetzt werden.

Besonderes Interesse aber bietet das Verhalten obiger Körper zu Pyridin, welches sich mit denselben zu einer Reihe schöner, krystallinischer Körper verbindet, deren Studium einer spätern Abhandlung vorbehalten bleibt.